

**MESOSTRUKTURIERTE TRANSPARENTE
LEITFÄHIGE OXIDE:
SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG
UND ANWENDUNGEN**

Dissertation

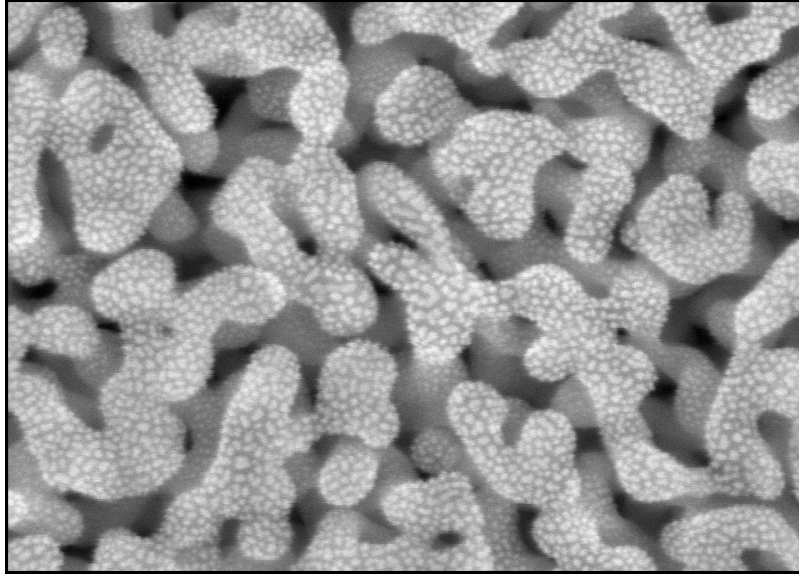
zur Erlangung des akademischen Grades
„doctor rerum naturalium“
(Dr. rer. nat.)

eingereicht am Fachbereich
Biologie und Chemie
der
Justus-Liebig-Universität Gießen

von

Till von Graberg

Gießen, den 6. August 2012



“In einem Zeitalter, wo man Früchte oft vor der Blüte erwartet und vieles darum zu verachten scheint, weil es nicht unmittelbar Wunden heilt, den Acker düngt, oder Mühlräder treibt, [...] vergißt man, daß Wissenschaften einen inneren Zweck haben und verliert das eigentlich literarische Interesse, das Streben nach Erkenntnis, als Erkenntnis, aus dem Auge.”

Alexander von Humboldt

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den 6. August 2012

(Till von Graberg)

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINFÜHRUNG	6
1.1	MOTIVATION	6
1.2	ÜBERBLICK.....	7
2	THEORETISCHER HINTERGRUND	9
2.1	PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON TRANSPARENTEN LEITFÄHIGEN OXIDEN	9
2.1.1	<i>Elektrische Leitfähigkeit.....</i>	<i>10</i>
2.1.2	<i>Transparenz.....</i>	<i>12</i>
2.1.3	<i>Zinn-dotiertes Indiumoxid: ITO.....</i>	<i>13</i>
2.2	MESOSTRUKTURIERUNG VON TCOs	15
2.2.1	<i>Methoden der Mesostrukturierung</i>	<i>16</i>
2.2.2	<i>Templatierung mit PIB-PEO: Poly(isobutylene)-b-Poly(ethylenoxid)</i>	<i>18</i>
2.2.3	<i>Darstellung mesostrukturierter TCOs</i>	<i>19</i>
2.3	ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG UND POST-FUNKTIONALISIERUNG.....	21
2.3.1	<i>Elektrochemische Charakterisierung von porösen Elektrodenmaterialien</i>	<i>22</i>
2.3.2	<i>Post-Funktionalisierung durch elektrochemische Abscheidung.....</i>	<i>23</i>
2.3.3	<i>Elektrochemische Polymerisation von Polyanilin</i>	<i>28</i>
3	METHODEN.....	31
3.1	CHEMISCHE POST-FUNKTIONALISIERUNG MESOPORÖSER ITO-FILME.....	31
3.2	GASPHYSISORPTION AN MESOPORÖSEN ITO-DÜNNFILMEN	33
3.3	REDUKTIVE NACHBEHANDLUNG VON ITO-FILMEN.....	35
4	SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG MESOSTRUKTURIERTER, TRANSPARENTER LEITFÄHIGER OXIDE	36
4.1	MESOSTRUKTURIERTE TCO-FILME HERGESTELLT ÜBER DEN SOL-GEL-PROZESS	37
4.1.1	<i>ITO-Filme hergestellt aus molekularen Vorläuferverbindungen.....</i>	<i>37</i>
4.1.2	<i>ATO-Filme hergestellt aus molekularen Vorläuferverbindungen.....</i>	<i>45</i>
4.2	SYNTHESE VON TCO-NANOPARTIKELN.....	47
4.2.1	<i>ITO-Partikel.....</i>	<i>47</i>
4.2.2	<i>ATO-Partikel</i>	<i>47</i>
4.3	ELEKTROSPINNEN VON TCO-FASERN.....	55
4.3.1	<i>ITO-Fasern.....</i>	<i>55</i>
4.3.2	<i>ATO-Fasern.....</i>	<i>58</i>
4.4	ZUSAMMENFASSUNG DER MATERIALSYNTHESE UND -ANALYTIK.....	60

5	EINFLUSS DER MESOSTRUKTUR AUF DIE ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN	62
5.1	ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT	62
5.1.1	<i>Entwicklung der Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen.....</i>	<i>63</i>
5.1.2	<i>Bestimmung der Dichte und Mobilität der Ladungsträger.....</i>	<i>67</i>
5.2	ZUSAMMENFASSUNG DER ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN	70
6	FUNKTIONALISIERUNG MESOSTRUKTURIERTER SYSTEME.....	71
6.1	IMMOBILISIERUNG VON EOSIN Y	71
6.2	FERROCEN-FUNKTIONALISIERTE ITO-FILME UND DEREN CHARAKTERISIERUNG	73
6.3	IMMOBILISIERUNG VON CYTOCHROM C	76
6.4	MESOSTRUKTURIERTE ITO-FILME ALS GRUNDBAUSTEIN FÜR NEUE DSSCs	78
6.5	ABSCHIEDUNG VON PREUBISCH BLAU IN MESOPORÖSEN ITO-FILMEN	80
6.6	ELEKTROPOLYMERISATION VON ANILIN.....	82
6.7	ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHTEN ANWENDUNGSFELDER MESOPORÖSER ITO-FILME	89
7	ZUSAMMENFASSUNG	90
8	APPENDIX.....	92
8.1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	92
8.2	EXPERIMENTALTEIL.....	93
8.2.1	<i>Übersicht der Chemikalien.....</i>	<i>93</i>
8.2.2	<i>Herstellung mesostrukturierter TCO-Filme aus molekularen VorläufERVERBINDUNGEN.....</i>	<i>93</i>
8.2.3	<i>Herstellung von ATO-Nanopartikeln.....</i>	<i>94</i>
8.2.4	<i>Elektrospinnen von TCO-Fasern.....</i>	<i>95</i>
8.2.5	<i>Elektrochemische Post-Funktionalisierung.....</i>	<i>96</i>
8.3	VERWENDETE GERÄTE	97
8.4	LITERATUR	99
8.5	PUBLIKATIONEN, PATENTE UND PRÄSENTATIONEN IM RAHMEN DER ARBEIT	104
8.5.1	<i>Publikationen.....</i>	<i>104</i>
8.5.2	<i>Patente.....</i>	<i>104</i>
8.5.3	<i>Präsentationen.....</i>	<i>104</i>
8.6	DANKSAGUNG	105

1 Einführung

1.1 Motivation

Diese Arbeit setzt sich zum Ziel, mesoporöse, transparente, leitfähige Oxide (TCOs) herzustellen, deren Porenwände in einem weiteren Prozessschritt funktionalisiert werden sollen, um neue potentielle Anwendungsfelder für TCOs zu erforschen und bestehende Applikationen zu erweitern. Dazu werden universelle Synthesestrategien für die Mesostrukturierung von TCOs aufgezeigt. An erster Stelle steht daher die ausführliche Charakterisierung der Materialien, um einen hinsichtlich der potentiellen Anwendungen strukturell optimierten Vertreter zu finden. Dabei muss insbesondere die Zugänglichkeit der porösen Struktur für molekulare Spezies gewährleistet sein, was mittels Krypton-Physisorption untersucht wird. Die vielseitige Anwendbarkeit der Materialien wird im weiteren Rahmen der Arbeit herausgearbeitet.

Es ist ebenfalls von besonderem Interesse, einen Zusammenhang zwischen Mesostruktur und elektrischer Leitfähigkeit in diesen Materialien herzustellen. Generell ist die Einführung von Porosität in ein leitfähiges Material mit einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verbunden. Die Verwendung neuartiger Block-Copolymere der PIB-PEO-Familie (Polyisobutylen-*b*-polyethylenoxid) als Template, die erstmalig in dieser Arbeit in Zusammenhang mit TCOs verwendet werden, erlaubt die Herstellung von Materialien, die sich lediglich in ihrer Porengröße nicht aber in anderen physikalischen Parametern unterscheiden. So kann die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Porenstruktur untersucht werden, was für solche Materialien bisher nicht möglich war. Dies stellt eine weitere Besonderheit der vorliegenden Arbeit dar.

Nach der Mesostrukturierung, der ausführlichen Charakterisierung der physikalischen und elektrischen Eigenschaften und dem Herausarbeiten des am besten geeigneten Vertreters der TCOs werden im abschließenden Ergebniskapitel diverse Anwendungsfelder der Materialien als Matrix für Gastmoleküle und als Elektrodenmaterial untersucht. Dies dient der Erörterung, ob durch die Mesotstrukturierung ein Funktionalitätsgewinn (z. B. Sensorik) bzw. eine Effizienzsteigerung (z. B. verbesserte Solarzellen) erzielt werden kann, obwohl die elektrische Leitfähigkeit abnimmt. Die dabei zu klärenden Fragen sind, (i) ob die Mesoporosität neben einer erhöhten Oberfläche auch eine erhöhte Zugänglichkeit und verbesserte Diffusion für die Post-Funktionalisierung bietet, (ii) ob die Aktivität der erhaltenen Hybridmaterialien verbessert wird und (iii) ob die erhaltenen Materialien sowohl mechanisch als auch chemisch stabil sind.

1.2 Überblick

Transparente, leitfähige Oxide (*transparent conducting oxides*, TCOs) begegnen uns im alltäglichen Leben als elementare Bestandteile von Flachbildschirmen, Touchscreens und Leuchtdioden. Auch im Photovoltaik-Sektor spielen sie eine zunehmend wichtige Rolle. All diesen Anwendungen liegt der Bedarf nach Materialien zu Grunde, die Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich passieren lassen und ebenfalls elektrisch leitfähig sind. Da sich die Ursachen für diese beiden Eigenschaften allerdings gegenseitig beeinflussen - elektrisch leitfähige Stoffe sind normalerweise kristallin und opak, während sich transparente Systeme meist durch amorphe Strukturen mit großen Bandlücken auszeichnen - , gibt es nur wenige Stoffe mit geeigneten Eigenschaftskombinationen. Die anspruchsvollen Kriterien werden am besten von dotierten Metalloxiden der Elemente Indium, Zinn, Zink und Cadmium erfüllt, von denen Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO) der bekannteste und am meisten verbreitete Vertreter ist. Es sei jedoch auch erwähnt, dass neben den klassischen dotierten Metalloxiden mittlerweile auch eine Reihe neuer Materialklassen mit ähnlichen Eigenschaften erforscht werden. Dazu gehören Metaldünnschichten, Sulfide, Nitride, Selenide, Kompositmaterialien mit Kohlenstoff-Nanoröhren, Graphene und auch Polymere.^[1] Im Rahmen dieser Arbeit werden allerdings ausschließlich Metalloxide untersucht.

Die gängige Darstellungsmethode für TCOs ist die Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt. Es handelt sich dabei um eine Variante der physikalischen Gasphasenabscheidung (*physical vapor deposition*, PVD). Aufgrund von aufwändigen Strukturierungs- und Maskierungsprozessen, die zu einem hohen Verbrauch an ITO führen, ist diese Methode jedoch recht kostenintensiv. So erreichen beim Sputtern lediglich 15% des ITOs das Target. Dies ist insbesondere in der Hinsicht problematisch, als dass die weltweiten Indiumreserven wegen des stetig steigenden Bedarfs nach immer größeren Displays und vermehrter Subventionierung von Photovoltaik-Anlagen stark zur Neige gehen und daher Indium immer teurer wird. Indium ist mit einem Anteil von 0,05 ppm an der kontinuierlichen Erdkruste ein relativ seltenes Element, dessen Preis pro Kilogramm im Jahre 2010 565 US\$ betrug und innerhalb nur eines Jahres um ca. 27% auf 720 US\$ anstieg.^[2,3] Zum Vergleich: Betrag der Umsatz allein im Bereich der Flachbildschirme im Jahre 2005 weltweit 65,25 Mrd. US\$, so wird geschätzt, dass er zum Ende des Jahres 2012 ungefähr auf das Doppelte (125,32 Mrd. US\$) ansteigen wird.^[4]

Nasschemische Verarbeitungsverfahren bilden aufgrund effektiverer Abscheidungsverfahren eine sinnvolle Alternative zum Sputtern. Auch die Substitution von ITO durch andere Materialien ist an manchen Stellen denkbar. Beispiele für weitere TCOs sind u. a. Antimon- bzw. Fluor-dotiertes Zinnoxid (ATO, FTO) oder auch Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO). Auf Cadmiumoxid basierende TCOs sind von keinem größeren Interesse, da Cadmium stark toxisch ist. Es sei jedoch angemerkt, dass ITO noch immer die höchste elektrische Leitfähigkeit bei größter Transparenz besitzt.

Durch die Mesostrukturierung von TCO-Materialien (mesoporöse Dünnschichten, Nanofasern und -partikel) erhofft man sich noch breitere und effektivere Anwendungsmöglichkeiten, da durch eine Post-Funktionalisierung aktive Spezies in das poröse Netzwerk eingebracht werden können. So könnte nicht nur der Weg zu neuartigen Sensoren geebnet, sondern auch durch effizientere Nutzung der Ressourcen der Indiumbedarf in Grenzen gehalten werden.

Da die Leitfähigkeit und Transparenz diese Materialien zu einer besonderen Stoffklasse erhebt, stellt sich die Frage, welche Auswirkungen die Mesostrukturierung auf diese Eigenschaften hat. Dazu müssen umfassende Charakterisierungsmethoden herangezogen werden, die eine Klassifizierung und einen Vergleich zu Bulkmaterialien erlauben. Insbesondere die spezifische Oberfläche und der spezifische elektrische Widerstand sind hier von Interesse.

Als Methode der Mesostrukturierung wird in dieser Arbeit hauptsächlich ein verdampfungsinduzierter Selbstaggregations-Prozess mit einem speziellen Block-Copolymer-templat verwendet. Gängige Template zur Erzeugung mesoporöser Metalloxide generieren Poren in der Größe von 1 - 10 nm. Es hat sich jedoch gezeigt, dass für die meisten potentiellen Anwendungen, wie z. B. elektrochemische Abscheidung oder Immobilisierung von Enzymen, größere Poren vorteilhafter wären, da sie die Diffusion erleichtern. Andernfalls können nur kleinste Moleküle durch die Poren transportiert werden. Erst die Verwendung von KLE (Poly(ethylen-*co*-butylen)-*b*-poly(ethylenoxid)) in diesem Prozess ermöglichte die Synthese von Metalloxidfilmen mit Poren größer als 10 nm.^[5] Block-Copolymere der Familie PIB-PEO (Poly(isobutylen)-*b*-poly(ethylenoxid)) bilden eine neue Klasse an Templaten, die sogar noch größere Poren bis hin zu *ca.* 40 - 50 nm generieren können. Mesostrukturierte TCO-Filme mit solchen Porendurchmessern sollten in der Lage sein, die Ansprüche für spätere Post-Funktionalisierungen zu erfüllen. Es gibt jedoch kaum Arbeiten über den Einfluss der Porosität auf die elektronischen Eigenschaften. Daher ist auch die Untersuchung der Änderung der physikalischen Eigenschaften der TCOs bei Einführung von Porosität von großem Interesse.

Die relevanten theoretischen Aspekte der untersuchten Materialien werden in Kapitel 2 näher beleuchtet. Anschließend folgt ein Methodenteil, in dem spezielle, in dieser Arbeit verwendete Apparaturen und Herangehensweisen aufgezeigt werden. Dann folgen drei Ergebniskapitel, die die drei Schwerpunkte der Arbeit diskutieren: Synthese und Charakterisierung mesoporöser TCOs, Analyse deren elektrischer Eigenschaften sowie potentielle Anwendungen der Materialien.

2 Theoretischer Hintergrund

Der Einbau einer definierten Porenstruktur in das kristalline System der TCOs hat negative Auswirkungen auf die Leitfähigkeit. Sie vermindert sich um *ca.* eine Größenordnung.^[6,7] Allerdings entstehen über entsprechende Funktionalisierungen der Poreninnenwände interessante Eigenschaften. Beispielsweise sind durch Einbau von optoelektroaktiven Spezies in die Poren Farbstoffsolarzellen (Grätzel-Zelle) oder Sensoren herstellbar.^[8,9,10] In diesem Kapitel sollen zunächst die physikalischen Grundlagen für elektrische Leitfähigkeit und Transparenz in TCOs beleuchtet werden. Danach folgt ein Überblick über Strukturierungsmethoden, die zu mesostrukturierten TCO-Materialien führen. Im letzten Teil dieses Kapitels werden abschließend noch einige Analysemethoden erläutert, die zur umfassenden Charakterisierung dieser Materialien verwendet werden können.

2.1 Physikalische Eigenschaften von transparenten leitfähigen Oxiden

Die Leitfähigkeit eines Materials ist abhängig von der Zahl der vorhandenen, frei beweglichen Ladungsträger in diesem Material. Für die elektrische Leitfähigkeit spielen das Valenz- und das Leitungsband die entscheidende Rolle. Je nach Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband, der sog. Bandlücke, unterscheidet man grob zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren. Bei Leitern gibt es keine Bandlücke. Die beiden Bänder überlappen, sodass die Valenzelektronen keine Barriere überwinden müssen, um ins Leitungsband angeregt zu werden. Bei Isolatoren ist die Bandlücke groß (> 3 eV) und bei Halbleitern liegt sie ungefähr zwischen 0 und 3 eV. Letztere sind daher befähigt, elektromagnetische Strahlung zu absorbieren und so Elektronen in das Leitungsband anzuregen.

Die Bandlücke hat auch einen starken Einfluss auf die optischen Eigenschaften eines Stoffes. Liegt die Energiedifferenz zwischen Leitungs- und Valenzband im Bereich des sichtbaren Lichts (700 – 400 nm Wellenlänge, bzw. etwa 1,5 – 3,0 eV), so wird dieser Beitrag aus dem Spektrum absorbiert, Elektronen werden ins Leitungsband angeregt und der Stoff erscheint opak. Metalle sind ebenfalls nicht transparent, da sie die einfallende elektromagnetische Strahlung reflektieren.

Die Kombination von Transparenz und Leitfähigkeit ist daher schwer zu realisieren und bisher sind nur verhältnismäßig wenige TCO-Materialien bekannt, die beide Bedingungen erfüllen. Sie können als degenerierte Halbleiter betrachtet werden. Hauptkomponente ist ein Metalloxid, das eine große Bandlücke und damit zunächst vorwiegend Isolator-Eigenschaften

aufweist. Diese Oxide müssen daher mit zusätzlichen Ladungsträgern dotiert werden. Dazu verwendet man für n-dotierte TCOs klassischerweise Elemente mit einem zusätzlichen Valenzelektron. Beispiele für einige n-dotierte TCOs und deren Bandlücken befinden sich in Tabelle 2.1.

Tabelle 2.1: Gängige TCO-Materialien und deren Bandlücken.

Metalloxid	Dotierung	Abkürzung	Bandlücke* / eV
In ₂ O ₃	Sn	ITO	3,75 (3,0 dipolverboden) ^[11,12]
SnO ₂	Sb	ATO	3,9 – 4,6 ^[13]
ZnO	Al	AZO	3,3 ^[14]
CdO	Al	/	2,5 – 2,7 ^[15]

*Es sind die *direkten* Bandlücken für die reinen Metalloxide angegeben.

Im Folgenden soll nun die Realisierung der elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Transparenz in TCO-Materialien erläutert werden. Es sei aber angemerkt, dass insbesondere die Eigenschaften, die zur Leitfähigkeit beitragen, nicht vollständig aufgeklärt und noch Gegenstand aktueller Forschung sind.^[16]

2.1.1 Elektrische Leitfähigkeit

In der Literatur wird zwischen mehreren Beiträgen zur Leitfähigkeit von TCOs unterschieden. Wesentlichen Einfluss haben die Dotierung, die Fehlstellenleitung, Oberflächeneffekte und die Streuung der Ladungsträger an Gitterfehlern, Korngrenzen (*grain boundary scattering*) oder Verunreinigungen. Die meisten dieser Einflüsse kann man anhand des Bändermodells diskutieren. In diesem Rahmen sollen kurz die Dotierung, die Fehlstellenleitung und die Oberflächeneffekte besprochen werden.

Die Dotierung und die Fehlstellenleitung bewirken, dass zusätzliche elektronische Zustände innerhalb der Bandlücke generiert werden. Sind diese Zustände mit Elektronen besetzt, spricht man von Donoren, da sie dem System Ladungsträger hinzufügen. Sind sie unbesetzt, spricht man von Akzeptoren, da sie Ladungsträger aus dem Valenzband aufnehmen können. Damit die Ladungsträger ins Leitungsband angeregt werden können, müssen sie Energie aufnehmen. Den Teilchen steht dabei die thermische Energie $E = k_B T$ (k_B = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur) zur Verfügung. Bei Raumtemperatur beträgt diese *ca.* 25 meV. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, zwischen flachen (*shallow*) und tiefer liegenden (*deep*) Donoren oder Akzeptoren zu unterscheiden. Diese Angaben beziehen sich dabei auf die Lage der Zustände relativ zum Leitungsband (n-Dotierung) bzw. zum Valenzband (p-Dotierung). Beispielsweise

wäre ein besetzter Zustand, der weit vom Leitungsband entfernt in der Bandlücke liegt ($\Delta E > 25 \text{ meV}$), ein *deep donor*, während ein besetzter Zustand in der Nähe des Leitungsbandes ($\Delta E < 25 \text{ meV}$) einen *shallow donor* repräsentiert. Fehlstellen können ebenfalls als Donoren oder Akzeptoren angesehen werden, wenn sie relativ zum fehlenden Atom zusätzliche Ladungsträger bzw. zusätzliche Akzeptorniveaus anbieten können.

Oberflächeneffekte hingegen beeinflussen die Lage der Bänder selbst. So wurde bereits 1935 vermutet, dass sich die elektronischen Zustände an der Oberfläche und im Inneren eines Leiters unterscheiden.^[17] Die Atome innerhalb eines Stoffes sind in allen Raumrichtungen von weiteren Atomen umgeben. Dies ist unmittelbar an der Oberfläche nicht der Fall. Zumindest in einer Raumrichtung besitzen diese Atome keinen nächsten Nachbarn. Daraus folgt, dass an der Oberfläche des Stoffes weitere elektronische Zustände realisiert werden können.^[18,19] Für klassische n-dotierte Halbleiter wie Silicium oder Galliumarsenid konnte gezeigt werden, dass an der Oberfläche Akzeptorzustände entstehen, die bei Besetzung dazu führen, dass die Oberfläche an *freien* Ladungsträgern, die zur Leitfähigkeit beitragen, verarmt. Es werden weniger Ladungsträger ins Leitungsband angeregt, da zusätzliche Zustände unmittelbar oberhalb des Valenzbandes entstehen.^[20–23] Man kann sagen, dass das Valenzband zu höheren Energien „gebogen“ wird, und spricht daher vom sog. *upward band bending*. Die Akzeptorzustände sind dann formal negativ geladen, da Ladungsträger aus tieferen Niveaus nach oben driften. Das hat zur Konsequenz, dass die Schicht unterhalb der Oberfläche an Ladungsträgern verarmt, also formal positiv geladen wird. Man spricht von einer Raumladungszone (*space charge layer*). Die Summe der Ladungen aus der Raumladungszone und der Oberflächenzustände (*surface states*) muss aufgrund der Elektroneutralität stets Null ergeben.^[19]

$$Q_{ss} + Q_{sc} = 0$$

Gleichung 2.1

Q_{ss} Ladungen surface states; Q_{sc} Ladungen space charge layer

Bei Bulkmaterialien ist der Beitrag zur Leitfähigkeit durch Oberflächeneffekte aufgrund des geringen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen allerdings vernachlässigbar. Im Falle von Nanomaterialien kann dieses Verhältnis aber beträchtlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit zeigen, da die spezifische Oberfläche stark vergrößert ist.^[16] Ob dieser Einfluss sich positiv oder negativ auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkt, ist dabei materialabhängig. Im Falle der Halbleitermaterialien, in dem an der Oberfläche ein Mangel an freien Ladungsträgern entsteht, sollte sich eine Mesostrukturierung nachteilig bemerkbar machen. Für einige TCO-Materialien hingegen konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenzustände eher Donorcharakter haben und zu einem *downward band bending* führen. Dies sollte die Ladungsträgerdichte an der Oberfläche

stark erhöhen. Es ist also von Interesse zu untersuchen, welchen Einfluss eine Erhöhung der Oberfläche von TCO-Materialien bezüglich der Leitfähigkeit bewirkt. Einen Überblick über die Dichte an freien Ladungsträgern und deren Mobilität gibt Abbildung 2.1.

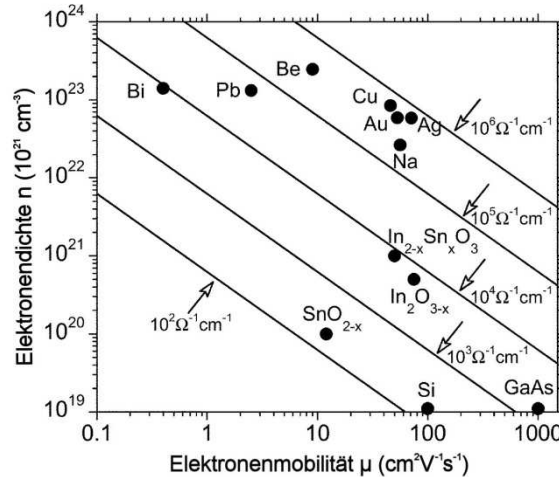


Abbildung 2.1: Lage von einigen Metallen, Halbmetallen, transparenten Leitern und Halbleitern im n - μ -Diagramm bei Raumtemperatur (n : Elektronen-Ladungsträgerdichte; μ : Elektronenmobilität). Die durchgezogenen Linien repräsentieren Bereiche konstanter elektrischer Leitfähigkeit. Diagramm leicht abgeändert von Edwards *et al.* übernommen.^[24]

2.1.2 Transparenz

Die optischen Eigenschaften eines Stoffes, also auch die Transparenz, hängen stark von seinen elektrischen Eigenschaften ab. Mit Transparenz ist hier, wie in den meisten Fällen, die Eigenschaft eines Materials gemeint, elektromagnetische Wellen aus dem sichtbaren Spektralbereich (700 – 400 nm Wellenlänge, bzw. etwa 1,5 - 3 eV) passieren zu lassen. In diesem Spektralbereich werden insbesondere elektronische Übergänge angeregt. Üblicherweise liegt die Bandlücke von TCO-Materialien oberhalb von 3 eV (vgl. Tabelle 2.1). Aber nicht nur der Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband ist für die Transparenz maßgeblich. Auch die Übergänge aus anderen elektronischen Zuständen müssen in Betracht gezogen werden. Nur wenn diese außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs liegen oder nicht nennenswert stattfinden, z. B. weil sie Auswahlregeln nicht erfüllen, erscheint ein Stoff transparent.

Die Dotierung hat unter anderem Auswirkungen auf das Fermi-Niveau. Im Falle der n -Dotierung wird durch die erhöhte Zahl an Ladungsträgern das Fermi-Niveau über das Energieniveau des Leitungsbandes erhöht. Dadurch können Energieniveaus innerhalb des Leitungsbandes besetzt werden. Da in diesem Fall einige tiefe Niveaus des Leitungsbandes besetzt sind, erfolgt eine Anregung aus dem Valenzband nun in höhere Niveaus des

Leitungsbandes. Die Bandlücke hat sich vergrößert. Man spricht vom Burstein-Moss-Effekt.^[25,26] Es ist jedoch auch möglich, Übergänge von einem tiefer gelegenen Leitungsband in ein höher gelegenes anzuregen. Die dafür notwendigen Energiebeträge werden dabei mit zunehmender Ladungsträger-konzentration kleiner.^[27] Bei der Dotierung müssen diese beiden gegenläufigen Effekte – Burstein-Moss-Effekt und Übergänge zwischen verschiedenen Leitungsbandern – berücksichtigt werden, um bei optimaler Leitfähigkeit auch optimale Transparenz zu erzielen.

2.1.3 Zinn-dotiertes Indiumoxid: ITO

Indiumoxid besitzt unter den n-leitenden TCO-Materialien eine einzigartige Struktur, die Bixbyit-Struktur. Diese zeichnet sich durch ihr nicht vollständig gefülltes Sauerstoff-Untergitter aus. Alle anderen n-dotierten Materialien besitzen gefüllte Sauerstoff-Untergitter.^[28] Diese Leerstellen können als Donor wirken, werden im In_2O_3 allerdings durch thermisch kontrollierte Sauerstoffdiffusion in das Gitter ausgelöscht. Wird In_2O_3 jedoch mit Zinn(IV) dotiert, besetzt Sn^{4+} zunächst Indiumplätze und erzeugt sowohl eine positive Ladung als auch ein zusätzliches Elektron, die zur Leitfähigkeit beitragen. Noch entscheidender ist jedoch die Fähigkeit zweier Zinnkationen mit einem Sauerstoffatom neutrale Spezies der Form Sn_2O zu bilden.^[29] Dies konnte durch diverse Methoden bestätigt werden.^[30,31] Ein Maximum der Leitfähigkeit ergibt sich bei ca. 10 mol% Zinn.^[32,33] Dabei werden Ladungsträgerdichten von bis zu 10^{21} cm^{-3} durch extrinsisches Dotieren erreicht. Dieser Wert ist sehr hoch (vgl. Abbildung 2.1).^[34]

Exkurs: Die Kröger-Vink-Notation

Für die Darstellung von Ladungen und deren Position im Gitter wird oftmals die Kröger-Vink-Notation verwendet. Dabei werden Spezies, Position und relative Ladung angegeben.

$$S_p^L$$

S: Spezies. Mögliche Spezies sind Atome (In, Sn, O, etc.), Leerstellen (V für *vacancy*), Elektronen (e) oder Löcher (h für *holes*).

P: Gibt die Position der Spezies im Gitter an. Zinn besetzt beispielsweise im ITO die Plätze des Indiums (Sn_{In}). Weitere Positionen sind V für eine Leerstelle und i für interstitiell gebundene Spezies.

L: Ladung relativ zur Ladung der normalerweise dort vorhandenen Spezies. Das Zinn auf einem Indiumplatz hat relativ gesehen eine positive Ladung mehr. Dies wird mit dem Symbol • im Exponenten verdeutlicht ($\text{Sn}_{\text{In}}^\bullet$). Ist die relative Ladung negativ, wird dies mit dem Symbol ' gekennzeichnet. Eine relativ gesehen neutrale Ladung erhält als Symbol ×.

Der diffundierende Sauerstoff kann im ITO von zwei benachbarten Sn-Atomen interstitiell gebunden werden. Nach der Kröger-Vink-Notation gemäß Gleichung 2.2 ergibt sich für diesen Komplex die Schreibweise $(2\text{Sn}_{\text{In}}^{\bullet}\text{O}_{\text{i}}^{\prime\prime})^{\times}$.



Die Sauerstoffleerstellen bleiben erhalten.^[28,29,35] Diese führen zu Donorniveaus in der Bandlücke des ITO und damit zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit gegenüber reinem In_2O_3 . Die Leitfähigkeit lässt sich noch weiter erhöhen, indem weitere Sauerstoffleerstellen geschaffen werden. Das Entfernen eines Sauerstoffatoms von seinem Gitterplatz gemäß Gleichung 2.3 ist meist mit einer positiven Reaktionsenthalpie verbunden.^[36]



Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier wird diese Reduktion daher unter erhöhter Temperatur und möglichst sauerstoffarmer Atmosphäre durchgeführt. Aus Gleichung 2.3 geht ebenfalls hervor, dass bei der Bildung einer Sauerstoffleerstelle auch 2 Elektronen entstehen. Diese können leichter ins Leitungsband angeregt werden, da sie sich in den Donorniveaus der Bandlücke befinden und somit zur Leitfähigkeit beitragen.

Neuere Untersuchungen stellen jedoch in Frage, ob allein die Zahl an Sauerstoffleerstellen die Mechanismen der elektrischen Leitfähigkeit im ITO ausreichend beschreiben kann. So gibt es DFT-Rechnungen für n-dotierte TCOs, die vorhersagen, dass die Donorniveaus tief in der Bandlücke liegen.^[37] Dies konnte im Fall von ZnO auch experimentell durch Elektronenspinresonanz gezeigt werden.^[38,39] Bei den Sauerstoffleerstellen handelt es sich daher um *deep donors* mit Anregungsenergien von *ca.* 100 meV. Den Ladungsträgern steht damit nicht genügend thermische Energie zur Verfügung, um maßgeblich an der Leitfähigkeit beteiligt sein zu können. Edwards *et al.* beschreiben allerdings, dass im Falle von In_2O_3 die Sauerstoffleerstellen etwa 30 meV unter dem Leitungsband liegen. Damit könnte man sie als *shallow donors* bezeichnen. Die genaue Lage ist vermutlich abhängig von der Gesamtzahl an Leerstellen.^[16,40]

Letzteres würde auch den starken Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die elektrische Leitfähigkeit erklären.^[41] Der Einfluss der Leerstellen ist also nicht von der Hand zu weisen. Es zeigt sich jedoch, dass die Zusammenhänge kompliziert und noch nicht vollständig aufgedeckt sind. Zudem lassen sich auch weitere Beiträge zur Leitfähigkeit, wie z. B. die Bildung von

Defektkomplexen und persistente Photoleitfähigkeit, diskutieren, die im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter untersucht werden sollen.^[37,42]

2.2 Mesostrukturierung von TCOs

Unter Mesostrukturierung versteht man die Anordnung von Molekülen und Molekülagglomeraten im Mikrometer- bis Nanometerbereich. Materialien mit einer geordneten Mesostruktur sind in vielerlei Hinsicht interessant. Durch das Einführen von definierter Porosität erhöht sich beispielsweise die spezifische Oberfläche eines Stoffes. Dies steigert unter anderem die Effektivität von Katalysatoren und Filtern. Weitere Anwendungsgebiete sind Sensoren, größenabhängige Adsorption von Reagenzien, Gasspeicherung und auch Elektrodenmaterialien.^[43]

Die IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) hat in diesem Zusammenhang eine Unterscheidung in mehrere Kategorien der Porengröße vorgenommen.^[44] Im Bereich unter 2 nm spricht man von Mikroporen, von 2 – 50 nm von Mesoporen und im Bereich von über 50 nm von Makroporen. Mikroporöse Systeme besitzen die größten spezifischen Oberflächen. Sie können bis zu einigen $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ betragen. Allerdings sind diese kleinen Poren nur für ebenfalls kleine Moleküle zugänglich. Auch die Diffusion durch diese Poren ist deutlich erschwert. In Makroporösen Systemen verhält es sich umgekehrt. Sie bieten gute Diffusionswege bei einer vergleichsweise geringen Oberfläche. Da es aber für die meisten Anwendungen vorteilhaft ist, eine möglichst große spezifische Oberfläche zu generieren, was einen Effizienzgewinn ermöglicht, spricht vieles für mesoporöse Systeme. Sie bieten vergleichsweise gute Diffusionsmöglichkeiten bei einer hohen spezifischen Oberfläche. Denkbar sind ebenfalls hierarchisch poröse Systeme, die sowohl Makroporen für den Transport als auch Meso- und/oder Mikroporen für die Erhöhung der spezifischen Oberfläche bieten. Solche Materialien existieren und werden zur Zeit z. B. für Anwendungen in der HPLC untersucht.^[45]

Es sei aber auch erwähnt, dass einige Stoffgemische im weitesten Sinne als mesostrukturiert bezeichnet werden können. Sie können interessante Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise wurde für Polymernanokomposite aus Silica-Nanopartikeln in einem amorphen Polymer beschrieben, dass sich mechanische Verstärkungen ergeben, wenn die Wechselwirkung zwischen Partikeln und Polymerketten stark genug ist.^[46]

In dieser Arbeit wird die Generierung von Porosität in TCO-Materialien und eine anschließende Funktionalisierung oder Füllung der Poreninnenwände angestrebt. Durch die erhöhte Oberfläche könnte damit z. B. die Aktivität von Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen deutlich gesteigert werden.^[9] Dazu werden vorrangig mesoporöse Strukturen untersucht. An dieser Stelle werden die Methoden der Mesostrukturierung kurz beleuchtet.

2.2.1 Methoden der Mesostrukturierung

Es gibt vielseitige Methoden, um mesostrukturierte Materialien herzustellen. Generell kann man zwischen zwei Prinzipien unterscheiden: das Zerkleinern von makroskopischen Strukturen durch Brechen, Schneiden oder Mahlen gilt als *top-down*-Ansatz. Dabei entstehen meist Pulver mit polydispersen Partikelgrößen. Als *bottom-up*-Ansatz werden allgemein Prozesse der Selbstassemblierung auf molekularer Ebene zu übergeordneten Strukturen bezeichnet. Durch geschickte Einflussnahme bei der Selbstassemblierung können auf diese Weise viele mögliche Mesostrukturen gebildet werden. Oftmals werden sogenannte Template bei der Synthese hinzugefügt, die die Selbstanordnung auf bestimmte Weise beeinflussen. Beim *hard templating* wird eine rigide Matrix vorgegeben, in der das gewünschte Produkt synthetisiert wird. Anschließend wird diese Matrix entfernt. Dies ist vergleichbar mit dem Glockengießen. Beim *soft templating* hingegen wird den Ausgangsstoffen ein Templat hinzugefügt, welches durch Selbstanordnung bei der Synthese eine Struktur vorgibt, um die sich die Ausgangsstoffe und später dann die Produkte anordnen müssen. Ein Beispiel hierfür wäre die Käseherstellung, bei der durch Bakterien in den Ausgangsstoffen nach und nach CO_2 produziert wird. Diese CO_2 -Bläschen können nicht entweichen, es entsteht ein Hohlraum.

Eine weit verbreitete Methode des *soft templatings* bildet der verdampfungsinduzierte Selbstassemblierungsprozess (EISA für *evaporation-induced self-assembly*), mit dem Porengrößen von wenigen Nanometern eingestellt werden können. Erstmals ausführlich für SiO_2 von Ozin und Brinker beschrieben, wurde dieser Syntheseansatz in den letzten zehn Jahren auf die meisten Metalloxide übertragen (s. Abbildung 2.2).^[47–51]

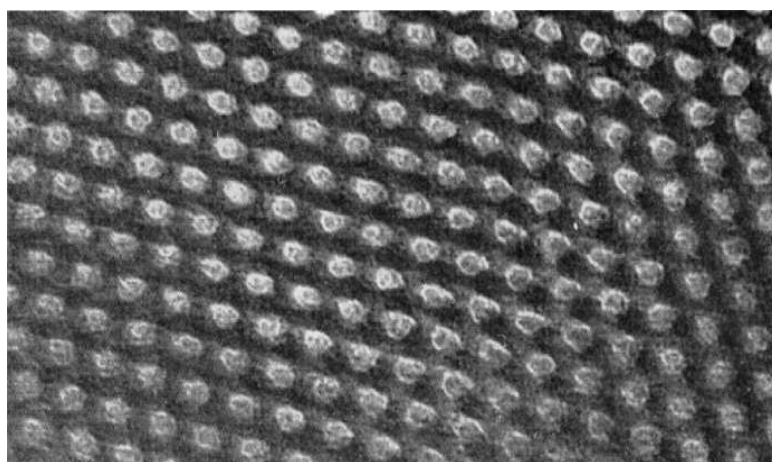


Abbildung 2.2: TEM-Aufnahme entlang der $[100]$ -Achse eines kalzinierten, hexagonal ($p6mm$) mesoporösen Silica-Films.^[51]

Dabei geht man von einer Lösung der Vorläuferverbindungen aus und gibt Tenside oder amphiphile Block-Copolymere als Templat hinzu. Filme werden über das Tauch- oder über das Rotationsbeschichtungsverfahren gebildet (s. Abbildung 2.3).

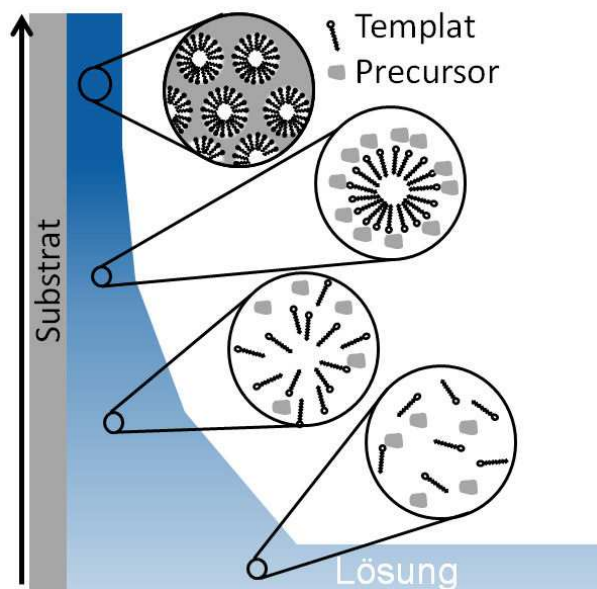


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des EISA-Prozesses beim Tauchbeschichten. Das Substrat wird mit definierter Geschwindigkeit aus der Lösung gezogen, das Lösungsmittel verdampft, das Templat bildet Mizellen, um die sich die Vorläuferverbindungen (*precursor*) anordnen.

Beim Entfernen aus der Lösung verdampft das Lösungsmittel auf dem Substrat, die Template werden gezwungen, Mizellen zu bilden. Diese wiederum ordnen sich in einer dichten Packung an und bilden damit die Strukturmatrix für die Vorläuferverbindungen, die sich um die Mizellen herum anlagern müssen. Durch das anschließende Behandeln bei erhöhter Temperatur werden Lösungsmittelreste entfernt und die anorganischen Verbindungen kondensieren.

Dieser hoch komplexe Prozess ist jedoch von vielen Parametern abhängig und stellt hohe Anforderungen besonders an die Template. Sie müssen einen starken hydrophil-hydrophoben Kontrast aufweisen, damit die Mizellbildung und -anordnung reibungslos erfolgen kann und damit uniforme Mizellen entstehen. Außerdem brauchen die Mizellen eine hinreichende Temperaturstabilität, da sie während des Kondensationsprozesses bei erhöhter Temperatur nicht zerstört werden dürfen.

Andernfalls fällt die mesostrukturierte, anorganische Matrix durch die starke mechanische Belastung in sich zusammen. Erst wenn die anorganischen Verbindungen ausreichend kondensiert sind, wird das Templat durch weitere Temperaturerhöhung entfernt. Dabei kann auch Kristallisation einsetzen und man erhält einen mesoporösen, kristallinen Metalloxidfilm. Die bei der Kalzinierung wirkenden Kräfte führen jedoch zu einer ellipsoidalen Verformung der

entstehenden Poren. Die Poren schrumpfen in z-Richtung senkrecht zur Substratebene (vgl. Abbildung 2.4)

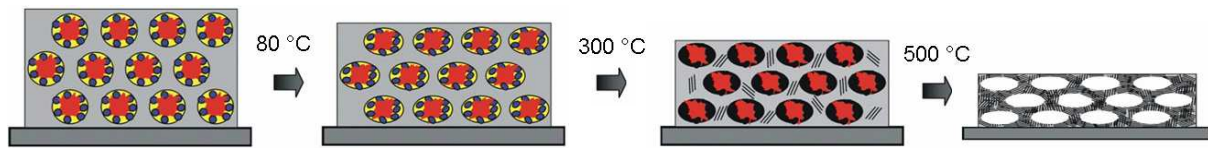


Abbildung 2.4: Vertikaler Schrumpf und Verformung der Poren beim Kalzinieren nach dem EISA-Prozess.

Mesostrukturierte Fasern mit Durchmessern um 100 nm stellen ebenfalls vielversprechende Materialien dar. So wäre durch Orientierung der Fasern entlang einer Achse die Herstellung von Faservliesen denkbar, die anisotrope elektrische Eigenschaften aufweisen. Eine Möglichkeit zur Herstellung solcher Faservliese bildet das Elektrosponnen. Dabei wird eine Lösung der Vorläuferverbindungen mit einem Spinn-Polymer versetzt. Das Polymer ist notwendig, um beim Elektrosponnen eine Faser zu erhalten. Es wird in einem anschließenden Kalzinierungsschritt jedoch entfernt, womit es ebenfalls als Templat angesehen werden kann.^[52,53]

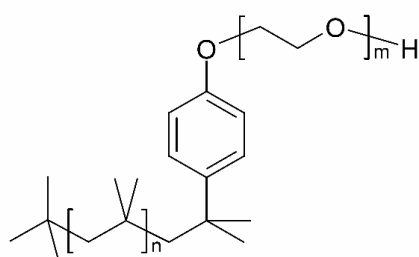
Eine templatfreie Methode der Mesostrukturierung bildet die Assemblierung von monodispersen Nanopartikeln. Diese bilden bei der Abscheidung aus Dispersionen eine dichte Packung. Zwischen den Partikeln befinden sich jedoch Hohlräume, deren Ausmaß abhängig von der Partikelgröße und -form ist.

Auch gibt es Ansätze, Dispersionen kleiner, teilkristalliner Nanopartikel (< 10 nm) zu verwenden und mit einem Templat zu versetzen, um so poröse Materialien über den EISA-Prozess zu erhalten. Der Vorteil liegt dabei darin, dass die Partikel bereits Kristallinität aufweisen, was den mechanischen Stress ausgelöst durch Kristallwachstum beim Kalzinieren verringert.^[54] Ein Kalzinierungsschritt kann sogar umgangen werden, wenn das Templat auf andere Weise, z. B. durch Lösungsmittlextraktion oder UV-Bestrahlung, entfernt werden kann. Es ist ebenfalls beschrieben, dass die Nachbehandlung solcher Nanopartikelfilme durch UV-Bestrahlung zu einer Sinterung der Partikel führen kann. Diese erreicht zwar nicht die Qualität einer thermischen Sinterung, kann aber im Falle von TCO-Partikeln zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit führen.^[55,56]

2.2.2 Templatierung mit PIB-PEO: Poly(isobutylene)-b-Poly(ethylenoxid)

Die Block-Copolymere der Familie PIB-PEO bestehen aus einem starren, stark hydrophoben Poly(isobutylen)-Block und einem hydrophilen (Polyethylenoxid)-Block. Damit besitzen sie einen ausreichend starken Polaritätskontrast. Darüber hinaus sind sie äußerst temperaturstabil.

Diese Eigenschaften prädestinieren sie für Templatierungszwecke.^[57,58] Des Weiteren sind aufgrund der Vielzahl an verfügbaren Blocklängen unterschiedlich große Poren generierbar. Dies macht sie zu einem wertvollen Werkzeug für Studien bezüglich des Einflusses der Porengröße auf physikalische Eigenschaften. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit den Block-Copolymeren PIB-PEO 3000 und PIB-PEO 20000 gearbeitet (vgl. Abbildung 2.5). PIB steht für einen Poly(isobutylen)-Block und PEO für einen Poly(ethylenoxid)-Block. Die Zahlen dahinter geben nach einem gewissen Schlüssel (Bezeichnung der BASF, die die Polymere zur Verfügung stellte) Aufschluss über die Kettenlänge der Block-Copolymere. Im Folgenden werden diese Polymere jedoch fortan mit P3 und P20 abgekürzt.



PIB-PEO 3000: $n = 50$, $m = 45$

PIB-PEO 20000: $n = 353$, $m = 454$

Abbildung 2.5: Strukturformel und Blocklängen der verwendeten PIB-PEO-Block-Copolymere P3 und P20.

2.2.3 Darstellung mesostrukturierter TCOs

In der Praxis finden meist dünne TCO-Schichten Anwendung, da nur diese transparent sind, während Pulver keine Lichtdurchlässigkeit zeigen. TCO-Filme werden hauptsächlich durch chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung hergestellt.^[59,60] Für die Darstellung von Pulvern kommen insbesondere Sol-Gel-Methoden zum Einsatz.^[61] Diese Methoden führen zu polykristallinen, dichten Materialien. Sind die Ausgangsmaterialien dieser Sol-Gel-Prozesse löslich, ergibt sich die Möglichkeit über Beschichtungsverfahren wie dem Tauchbeschichten dünne Filme herzustellen. Durch Hinzufügen von Templaten, können die Schichten mesostrukturiert werden (vgl. Abschnitt 2.2.1). Dabei spielt die Verträglichkeit zwischen Ausgangslösung und Templat eine entscheidende Rolle. Für den Beschichtungsprozess sind homogene Lösungen erforderlich, um eine möglichst einheitliche Strukturierung zu garantieren. Daher wurden zunächst einige verschiedene Sol-Gel-Ansätze für TCO-Materialien beschritten und auf ihre Löslichkeit und Verträglichkeit mit den Block-Copolymertemplaten hin untersucht.

An erster Stelle sei die Arbeit von Goebbert aus der Gruppe von Aegerter aus dem Jahre 1999 genannt, der die Synthese von ITO-Partikeln (9-11 nm) unter hydrothermalen Bedingungen beschreibt, die in Ethanol oder Wasser redispergierbar sind.^[62] Filme der Partikel wurden über das Tauchbeschichtungsverfahren hergestellt und hatten nach einer Temperaturbehandlung bei bis zu 900 °C und Nachbehandlung bei 300 °C unter Stickstoffatmosphäre spezifische Widerstände von $1,5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$. In einer späteren Arbeit der Gruppe wurden diese nanopartikulären Filme mit Sol-Gel-Filmen verglichen.^[63] Die Sol-Gel-Filme erreichten dabei Widerstände von $1,8 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ und in Multischichten sogar $6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$, was über konventionelle Methoden (PLD, CVD, etc. *ca.* $10^{-4} \Omega\text{cm}$) abgeschiedenen Filmen nahe kommt. Der Unterschied in den spezifischen Widerständen sei dabei auf die höhere Porosität in den Partikelfilmen (51%) im Vergleich zu den Sol-Gel-Filmen (28%) zurückzuführen.

Yu *et al.* berichteten 2002 über Tauchbeschichtung hergestellte Sol-Gel-Filme, die Leitfähigkeiten von bis zu $2 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ erreichten.^[64] Die Transparenz dieser Filme wurde ebenfalls untersucht und belief sich auf *ca.* 78%.

Reindl *et al.* berichteten 2009 über mechanisch in Ethanol redispergierbare, kommerzielle ITO-Partikel, die - abgeschieden über Rotationsbeschichtung - zu Filmen mit Widerständen von $10^3 - 10^1 \Omega\text{cm}$ führten.^[65] Diese Werte sind zwar vergleichsweise hoch, werden aber mit einer relativ schonenden thermischen Nachbehandlung bei 250 °C erzielt.

Neri *et al.* stellten nanokristalline ITO-Partikel über die sog. Benzylalkohol-Route dar.^[66] Die so erhaltenen Pulver waren jedoch nicht redispergierbar.

Reidinger *et al.* stellten ITO-Filme ausgehend von einem Sol-Gel-Verfahren her.^[67] Dabei wurden mit einer thermischen Behandlung bei 480 °C und anschließender Nachbehandlung bei 300 °C unter reduzierender Atmosphäre spezifische Widerstände von $8 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ erzielt.

2.3 Elektrochemische Charakterisierung und Post-Funktionalisierung

Teilt man die Materialwissenschaften in die drei Bereiche Synthese, Charakterisierung und Anwendung ein, so lässt sich schnell zeigen, dass die Elektrochemie in all diesen Teilgebieten eine entscheidende Rolle spielt (vgl. Abbildung 2.6). Über die Elektrochemie können eine große Reihe von porösen Materialien hergestellt werden, wie z. B. poröse Metalloxide, MOFs (*metal-organic frameworks*) oder poröser Kohlenstoff.^[68–70] Auch die Charakterisierung der Materialien kann elektrochemisch erfolgen. So dienen Impedanzmessungen beispielsweise der Korrosionsforschung. Die Zyklovoltammetrie und verwandte Methoden können verwendet werden, um Informationen über Reaktionsmechanismen zu erhalten. Außerdem kann man durch immobilisierte elektroaktive Materialien Rückschlüsse auf die Struktur der Elektrodenmaterialien und deren Zugänglichkeit ziehen.^[71,72] Hinsichtlich der Applikationen ist neben Sensorik und Energiespeicherung auch die Signalübertragung zu nennen, die für optoelektroaktive Anwendungen eine entscheidende Rolle spielt.

Aufgrund der Vielseitigkeit der Elektrochemie im Bereich der Materialwissenschaften werden im Folgenden kurz einige der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden beleuchtet.

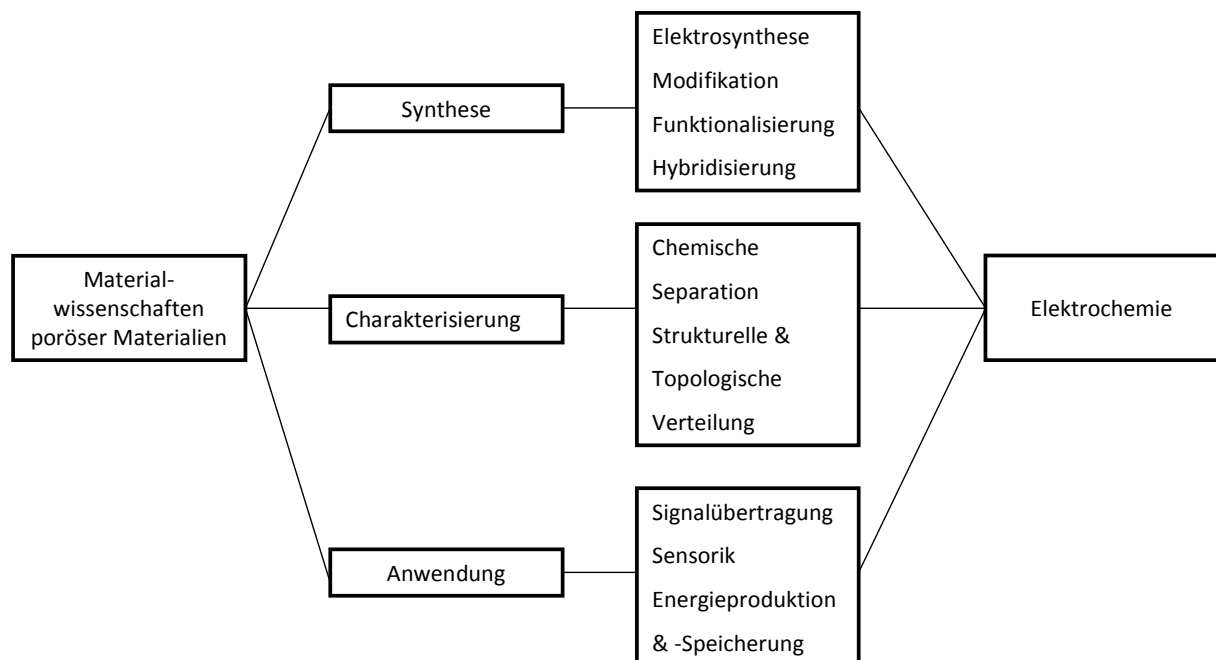


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Zusammenhänge zwischen Materialwissenschaften und Elektrochemie. Leicht abgeändert von Doménech-Carbo *et al.* übernommen.^[73]

2.3.1 Elektrochemische Charakterisierung von porösen Elektrodenmaterialien

In dieser Arbeit werden die Methoden der Zyklovoltammetrie, der Chronoamperometrie und auch der Impedanzspektroskopie verwendet. Bei den ersten beiden Methoden wird der mesoporöse Film in eine Elektrolytlösung gegeben und fungiert als Elektrode. Aus diesen Methoden ergeben sich Aussagen über Reaktionsmechanismen und Prozesse von gelösten Spezies. Die Impedanzspektroskopie hingegen beschäftigt sich u. a. mit der Charakterisierung von Oberflächen von festen Phasen und wird z. B. für Unterscheidungen verschiedener Leitungsmechanismen und in der Korrosionsforschung eingesetzt. Hier wird die Impedanzspektroskopie zur Charakterisierung der elektrischen Leitfähigkeit der TCO-Filme verwendet. Dazu müssen die Filme zunächst auf isolierenden Substraten (Glas) abgeschieden und anschließend mit Goldkontakten bedampft werden, die später als Elektroden dienen.

Das Spektrum der Anwendbarkeit elektrochemischer Methoden wurde in den 1990er Jahren auch auf nicht elektrisch leitfähige Materialien ausgeweitet. So konnten elektroaktive Mikropartikel an der Oberfläche isolierender Materialien gebunden und elektrochemisch untersucht werden.^[74] Dies erlaubt Rückschlüsse auf die chemische und strukturelle Zusammensetzung der Materialien.

Klassische Methoden

Zyklovoltammetrie und Chronoamperometrie können als klassische Methoden der Elektrochemie bezeichnet werden. Bei der Zyklovoltammetrie wird eine variable Spannung angelegt, die sich mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit zwischen den eingegebenen Grenzen (Potentialfenster) bewegt. Findet innerhalb dieses Potentialfensters eine Oxidations- oder Reduktionsreaktion statt, ändert sich die Zahl der fließenden Ladungen, was im Zyklovoltammogramm als Anstieg oder Abfall der Stromdichte beobachtet werden kann. Durch die Zyklovoltammetrie lassen sich daher Rückschlüsse auf Redoxpotentiale, -prozesse aber auch auf die Belegung eines Elektrodenmaterials mit elektroaktiven Spezies ziehen. Im Falle poröser Elektrodenmaterialien lassen sich zum Teil auch Aussagen über die Zugänglichkeit des porösen Systems treffen. Hierzu werden die zykovoltammetrischen Daten von funktionalisierten TCO-Filmen mit Daten aus der Gasphysisorption verglichen. Dies hat zwei Gründe. Einerseits dient dies der Validierung der Krypton-Sorption (vgl. Abschnitt 4.1.1) als Methode zur Charakterisierung der spezifischen Oberfläche mesoporöser Dünnschichten. Andererseits kann untersucht werden, ob sich die Transporteigenschaften ändern, wenn größere Moleküle in die poröse Matrix eingebracht werden. Der diffundierende Elektrolyt ist nicht zuletzt aufgrund seiner Solvathülle deutlich größer als das gasförmige, atomare Krypton.

Der Messaufbau bei der Chronoamperometrie unterscheidet sich nicht von dem der Zyklovoltammetrie. Allerdings wird in diesem Fall eine konstante Spannung angelegt und der Stromfluss über die Zeit verfolgt. Das ermöglicht z. B. die Untersuchung von Diffusionskoeffizienten. Im Falle von Dünnschichten wird oftmals die Stromdichte (geflossener Strom pro Fläche) betrachtet. Durch die Chronoamperometrie lassen sich ebenfalls unter anderem Diffusionsprozesse untersuchen.

Impedanzspektroskopie

Im Gegensatz zur potentiodynamischen Zyklovoltammetrie und zur potentiostatischen Chronoamperometrie arbeitet man bei der Impedanzspektroskopie mit sinusförmigem Wechselstrom kleiner Amplituden, dessen Frequenz in einem weiten Bereich variiert werden kann. Die erhaltenen Daten werden anhand eines Ersatzschaltbildes bestehend aus Reihen- und Parallelschaltungen von Impedanzelementen (ohmscher Widerstand, Kondensator, etc.) interpretiert. Diesen Impedanzelementen werden dann physikalische Eigenschaften zugeordnet. Da es theoretisch eine unendliche Zahl an Ersatzschaltbildern für einen erhaltenen Datensatz gibt, was die Interpretation erschwert, ist eine computergestützte Auswertung hilfreich bzw. unumgänglich. Die Impedanzspektroskopie ermöglicht Einblicke in Grenz- und Oberflächeneffekte und eignet sich daher sehr gut für diese Arbeit im Hinblick auf die Untersuchung der Prozesse an TCO-Oberflächen.

Bildet man die Daten in einer so genannten Nyquist-Auftragung ab, lassen sich meist aus der Form des Graphen Rückschlüsse auf die Struktur des untersuchten Materials ziehen. Bei dieser Auftragung wird der Imaginärteil der Impedanz in Abhängigkeit des Realteils abgebildet. Man erhält häufig halbkreisförmige Darstellungen. Diese sind typisch für die Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands mit einem Kondensator im Ersatzschaltbild. Dies kann verschiedene physikalische Interpretationen zulassen. Es können bis zu drei Halbkreise hintereinander auftreten. Diese sind auf die Einflüsse durch die Elektrode, Korngrenzen-Effekte und Kristallitgröße zurückzuführen.^[75] Es ergeben sich jedoch meist nicht perfekte Halbkreise. In der Regel werden die Daten durch ein Fitting ausgewertet. An den Stellen, an denen der (gefittete) Halbkreis die Abszisse schneidet, können der ohmsche Widerstand (näher zum Ursprung) und der Gesamtwiderstand des Systems abgelesen werden.

2.3.2 Post-Funktionalisierung durch elektrochemische Abscheidung

Poröse Elektrodenmaterialien unterliegen generell keinen speziellen Restriktionen bezüglich der elektrochemischen Abscheidung. Die abzuscheidende Spezies muss lediglich in die

Poren diffundieren und dort zur Reaktion gebracht werden können. Der entscheidende Parameter ist demnach die Porengröße. Es lassen sich sowohl organische als auch anorganische Spezies abscheiden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Wege beschriftet (ZnO: s. Kapitel 6.4, Preußisch Blau: s. Kapitel 6.5, Polyanilin: s. Kapitel 6.6). Im Folgenden soll jedoch besonderes Augenmerk auf die Abscheidung elektroaktiver Polymere im Allgemeinen und die Eigenschaften von Polyanilin im Besonderen gelegt werden.

Elektrisch leitfähige und elektroaktive Polymere (*intrinsically conductive polymers*, ICPs) haben in der Vergangenheit viel Aufmerksamkeit erregt. So können durch die Modifizierung von Elektrodenmaterialien neue Wege in der Elektrokatalyse, der Elektrochromie, der Energiespeicherung und auf dem Gebiet der Sensorik beschriftet werden.^[76,77] Es handelt sich dabei durchweg um konjugierte Polymersysteme, deren bekannteste Vertreter Polypyrrol (PPy), Polythiophen (PTh), Polyanilin (PANI) und Poly(ethyldioxithiophen) (PEDOT) sind (Abbildung 2.7).^[76-78]

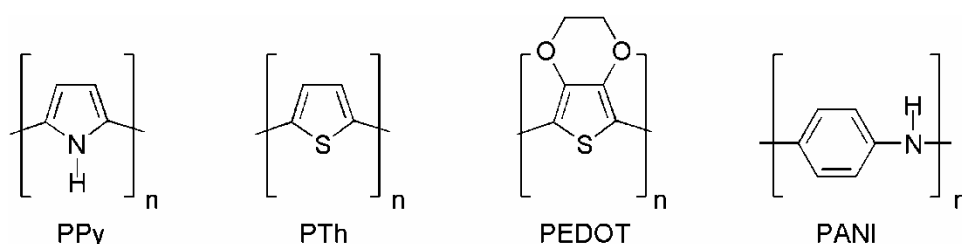


Abbildung 2.7: Intrinsisch leitfähige Polymere.

Die Darstellung dieser Materialien kann generell chemisch oder elektrochemisch erfolgen. Über den chemischen Weg werden die Polymere in Pulverform erhalten. Oftmals müssen für die Reaktion jedoch Additive und/oder Reaktionsstarter hinzu gegeben werden, die eventuell das Endprodukt verunreinigen können. Auch sind die Anwendungen von ICPs in Pulverform begrenzt. Bei einem Einsatz als Katalysator beispielsweise müsste das Pulver nach der Reaktion vom Produktgemisch umständlich abgetrennt werden.

Die Abscheidung in einem porösen Elektrodenmaterial führt bei geschickter Wahl der Abscheidungsparameter zu elektroaktiven Schichten mit einer erhöhten spezifischen Oberfläche. Werden bei der Reaktion lediglich die Poreninnenwände beschichtet, bleiben noch Transportwege erhalten, die eine Diffusion des Elektrolyten zulassen.

Zur elektrochemischen Abscheidung wird zwischen zwei Elektroden, die sich in einer Lösung der Monomere im Elektrolyten befinden, eine Spannung angelegt. Ist diese hoch genug, werden die Monomere oxidiert und bilden aktive Spezies, die mit weiteren Monomermolekülen reagieren. Das Potential, bei dem der Kettenstart beginnt, wird als E_{polym} bezeichnet. Es hängt von einer Vielzahl von Parametern ab wie z. B. der Monomerspezies und eventuellen Substituenten, Konzentration, Elektrolyt, Temperatur oder auch pH-Wert. Das Zusammenspiel

dieser vielen Parameter macht eine homogene Filmabscheidung anspruchsvoll. Am besten lassen sich homogene Schichten auf sehr kleinen Flächen von ca. 1 mm² erzielen. Für größere Flächen werden gewöhnlich sehr geringe Konzentrationen an Monomer und niedrige Spannungen verwendet, um so eine möglichst große Kontrolle über die Reaktion zu erhalten.

Eine Abschätzung der Menge an abgeschiedenem Polymer lässt sich über die Zahl der geflossenen Ladungen Q_{polym} treffen. Es gilt:

$$N_{\text{mon}} = \frac{Q_{\text{polym}}}{(2 + \alpha_{\text{polym}}) \cdot F} \quad (\text{Gleichung 2.4})$$

Wobei gilt:

$$Q_{\text{polym}} = Q_{\text{total}} \cdot f_{\text{polym}} \quad \text{mit} \quad f_{\text{polym}} < 1 \quad (\text{Gleichung 2.5})$$

F: Faraday-Konstante (96485 Cmol⁻¹) N_{mon} : Zahl der abgeschiedenen Monomereinheiten, Q_{total} : Zahl der insgesamt geflossenen Ladungen, f_{polym} : Polymerisationsgrad.

Der Term $(2 + \alpha_{\text{polym}}) \cdot F$ entspricht der Menge an Ladungen, die transferiert werden müssen, um die Polymerisation durchzuführen (zwei Elektronen müssen aus jeder Monomereinheit entfernt werden, um σ -Bindungen zum Nachbarn zu bilden) und das neutrale Polymer in oxidierter Form an der Elektrode abzuscheiden (α_{polym}). Da der Polymerisationsgrad aufgrund von Nebenreaktionen (z. B. Oligomerabscheidung und Kettenverzweigung) nicht den Wert 1 erreicht, ist Q_{total} immer größer als Q_{polym} .

Bei der elektrochemischen Abscheidung bildet sich je nach gewählten Parametern ein mehr oder weniger homogener Film. Des Weiteren müssen keine Oxidationsmittel hinzugefügt werden und man erhält das Polymer in reiner Filmform abgeschieden auf einem Elektrodenmaterial oder nach Ablösen als freien Film. Dies bietet Vorteile gegenüber einem pulverförmigem Polymer, es muss jedoch auch bedacht werden, dass solch ein Film eine geringere spezifische Oberfläche hat und daher unter Umständen schlechtere Eigenschaften als Katalysator aufweist als die Pulverform.

Da es sich jedoch um konjugierte Systeme handelt, sind die verwendbaren Analysemethoden stark begrenzt. Diese Polymere sind, abgesehen von wenigen Ausnahmen mit voluminösen Substituenten, unlöslich und zersetzen sich bevor sie schmelzen. Dies erschwert nicht nur die Analytik sondern ebenfalls eine Weiterverarbeitung (z. B. Abscheidung auf einem Isolator).

Bei der potentiostatischen Abscheidung solcher ICPs zeigt sich, dass der Verlauf der Stromdichte abhängig von der Ausgangsspannung ist (vgl. Abbildung 2.8). Generell fällt zu

Beginn der Reaktion die Stromdichte stark ab bevor sie dann nach einer spannungsabhängigen Phase wieder ansteigt. Aus diesem Verhalten lassen sich Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen, was im folgenden Unterkapitel näher beleuchtet werden soll.

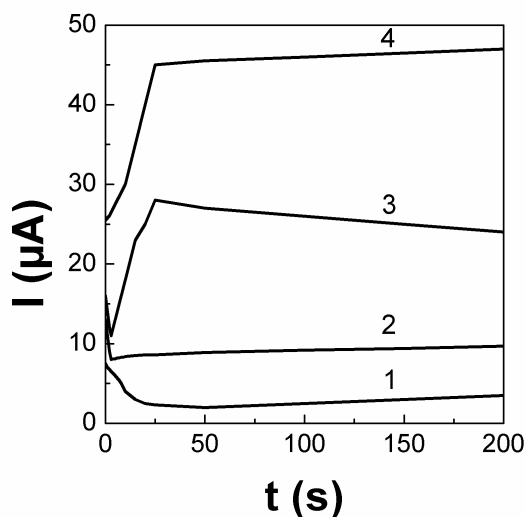


Abbildung 2.8: Potentiostatische Abscheidung von PPy aus wässriger Lösung (50 mM Py und 0,1 M LiClO_4) bei verschiedenen Spannungen. 1: 0,57 V, 2: 0,61 V, 3: 0,65 V, 4: 0,69 V gegen SCE.^[79]

Die Abscheidung kann jedoch auch potentiodynamisch erfolgen. In diesem Falle kann die Abscheidung jeder Schicht über das stetig wachsende Oxidationssignal verfolgt werden (vgl. Abbildung 2.9).

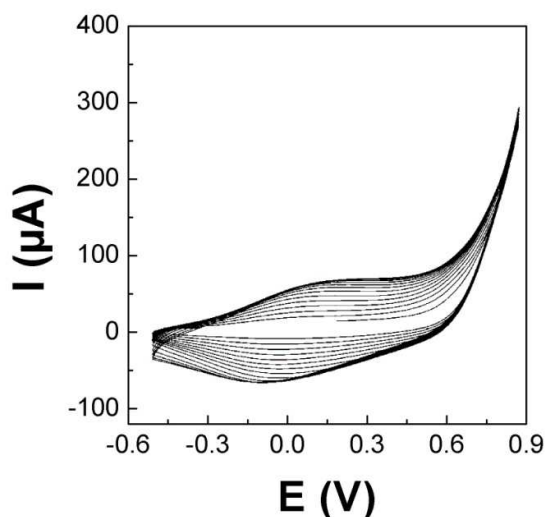


Abbildung 2.9: Potendynamische Abscheidung von PPy aus wässriger Lösung (50 mM Py und 0,1 M LiClO_4) bei 100 mVs^{-1} über mehrere Zyklen. Jeder Zyklus repräsentiert eine weitere abgeschiedenen PPy-Schicht.^[79]

Bei geringen Potentialen findet keine Reaktion statt, da keine Monomeraktivierung erfolgt. Auch die später abgeschiedenen Schichten sind in diesem Bereich inaktiv. Man spricht von Elektroinaktivität. Ab einem bestimmten Potential tritt dann die Oxidation ein und eine Polymerschicht wird an der Elektrode abgeschieden. Dies ist am Oxidationssignal erkennbar.

Der Bereich nach dem Oxidationssignal steigt ebenfalls mit zunehmender Zahl an Schichten an, da der abgeschiedene Film redoxaktiv ist. Je mehr Schichten abgeschieden sind, desto mehr Redoxaktivität ist vorhanden. Die Signalintensität ist in etwa proportional zur Schichtdicke. Im Idealfall bleibt das Oxidationssignal dabei immer an der gleichen Stelle, da sich das Potential des Monomers nicht ändert. Nach sehr hohen Zyklenzahlen kann sich das Maximum jedoch verschieben. Die Schichten sind dann so dick, dass aufgrund von ohmschen Verlusten ein höheres Potential zur Abscheidung weiterer Monomereinheiten benötigt wird. Normalerweise kann dies im Falle von PANI jedoch ausgeschlossen werden, da es sich um ein sehr gut leitendes Polymer handelt.

Entfernt man den abgeschiedenen Film aus der Reaktionslösung und misst anschließend ein weiteres Zyklovoltammogramm in reinem Elektrolyten (ohne Monomer), kann man durch Vergleich dieses Zyklovoltammogramms und dem der letzten abgeschiedenen Schicht Rückschlüsse auf die Stabilität des Redoxprozesses ziehen. Sind sich die Zyklovoltammogramme ähnlich, ist die Stabilität hoch (s. Abbildung 2.10).

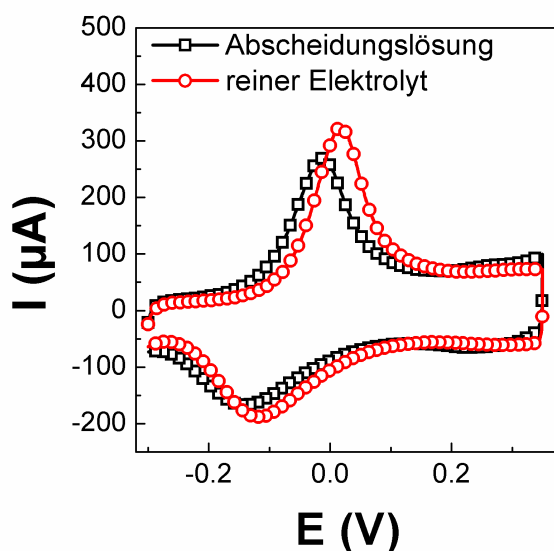


Abbildung 2.10: Zyklovoltammogramme eines PANI-Films gemessen in der Abscheidungslösung (Elektrolyt: 0,5 M Schwefelsäure; Monomer: Anilin) und anschließend im reinen Elektrolyten.

2.3.3 Elektrochemische Polymerisation von Polyanilin

Aus der potentiostatischen Abscheidung von PANI lassen sich Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen. Trägt man die Stromdichte gegen die Zeit auf (s. Abbildung 2.11), ergibt sich zunächst eine steil abfallende Kurve, die nach wenigen Sekunden bzw. Zehntelsekunden einen konstanten Wert erreicht. Nach einiger Zeit (abhängig vom Potential) steigt die Kurve rapide an und tendiert dann gegen einen Grenzwert.

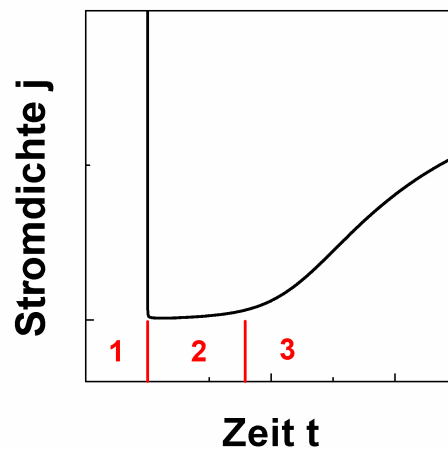


Abbildung 2.11: Chronoamperometrische Abscheidung von PANI. 1: Dimerisierung, 2: Rearomatisierung, 3: Oligomerisierung.

Zu Beginn der Reaktion werden beim Anlegen der Spannung die Anilinmoleküle oxidiert, die sich an der Elektrodenoberfläche befinden. Es bilden sich Radikalkationen. Daraus ergibt sich ein signifikanter Stromfluss. Dieser fällt jedoch unmittelbar nach Beginn der Reaktion ab, da die aktivierten Radikalkationen zu einem Dikation dimerisieren und ein relativ stabiles Intermediat bilden (vgl. Bereich 1 in Abbildung 2.11 und Abbildung 2.12).

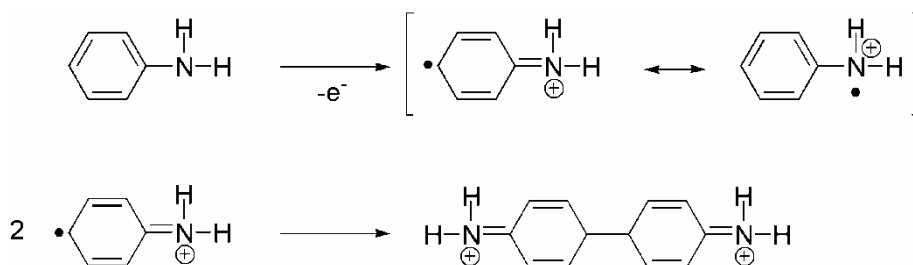


Abbildung 2.12: Start der Elektropolymerisation durch Radikalkationenbildung und Dimerisierung zum Dikation.

Das Dimer kann erst im neutralen Zustand weiterreagieren. Die Abtrennung zweier Protonen ist jedoch langsam und geschwindigkeitsbestimmend (Bereich 2 und Abbildung 2.13).^[80–82]

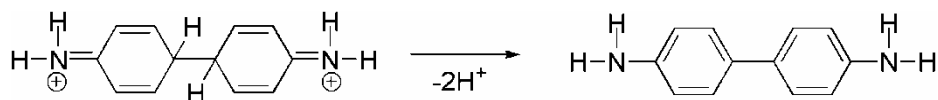


Abbildung 2.13: Langsame Rearomatisierung des Dimers durch Protonenabspaltung.

Das Dimer wird sofort wieder an der Elektrodenoberfläche oxidiert, reagiert allerdings nur relativ langsam weiter zu Oligomeren (s. Abbildung 2.14). Dabei ist noch nicht vollständig geklärt, ob das Dimer-Radikalkation bevorzugt mit Monomer-Radikalkationen oder mit dem unaktivierten Monomer reagiert.^[82]

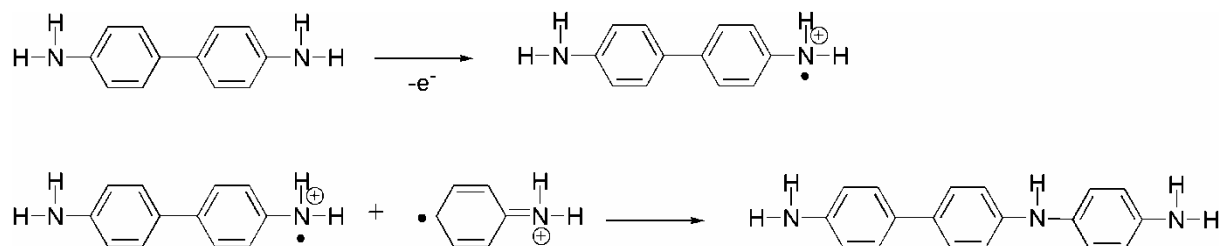


Abbildung 2.14: Oxidation des Dimers und weitere Addition einer Monomereinheit.

Mit der Addition weiterer Monomereinheiten werden die Oligomere jedoch immer reaktiver, da das π -System größer wird und sich daher leichter oxidieren lässt. So sind neben Dikationen auch Tri- und Tetrakationen möglich, sodass es mehrere Reaktionspfade gibt. Dies führt zu einem deutlichen Anstieg im Stromfluss (Bereich 3).^[83]

Die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Addition von Monomereinheiten drastisch ab. Nach der Addition von *ca.* 6-10 Einheiten sind die Oligomere so schwer löslich, dass sie an der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden. An der Elektrodenoberfläche reagieren diese abgeschiedenen Einheiten dann miteinander, sodass schlagartig sehr große Oligomere gebildet werden. Ist die Spannung hoch, also die Reaktion schnell, erhält man „Blumenkohl“-artige Strukturen.

Wenn man die Reaktionsführung jedoch vorsichtig bei niedriger Spannung gestaltet, können sehr glatte, homogene Schichten mit einer Rauigkeit von unter 1 nm erhalten werden.^[84] Des Weiteren können über ein gepulstes Abscheidungsverfahren poröse Schichten erzeugt werden (vgl. Abbildung 2.15).^[85]

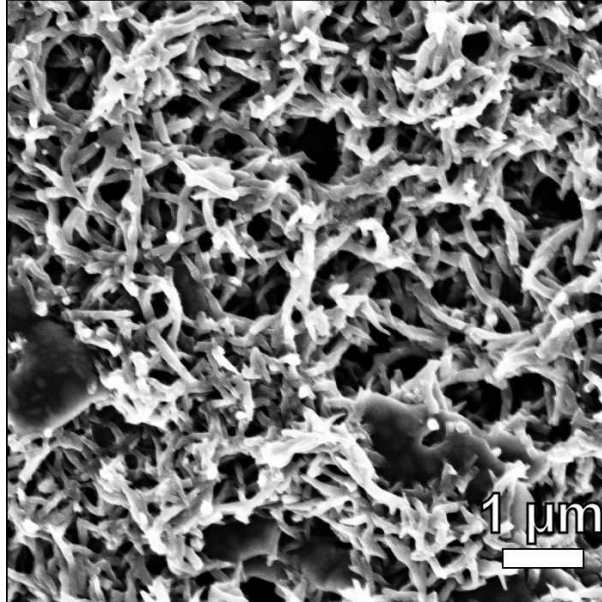


Abbildung 2.15: Gepulste Abscheidung von PANI.

3 Methoden

In diesem Kapitel werden einige der in dieser Arbeit verwendeten Methoden näher erläutert. Dabei handelt es sich um Applikationen, die das Spektrum der Standardanwendungen im klassischen Laborbereich erweitern. Es werden Konzepte der chemischen Post-Funktionalisierung mesoporöser Materialien und die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen beleuchtet. Eine weitere Besonderheit im Rahmen dieser Arbeit stellt die Gasphysisorption an mesoporösen Filmen dar. Die Herangehensweise an die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mesoporöser Filme war zu Beginn dieser Arbeit noch nicht für vergleichbare Proben und Porengrößen zugänglich. Hier wurde experimentelles Neuland beschritten. Abschließend wird der apparative Aufbau der reduktiven Nachbehandlung von ITO-Filmen genau beschrieben.

3.1 Chemische Post-Funktionalisierung mesoporöser ITO-Filme

Die chemische Post-Funktionalisierung an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten mesoporösen Filmen wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Methode durchgeführt.^[9] Die Filme wurden zunächst mit 3-Methylaminopropyltrimethoxysilan (MAPTMS) im Falle einer ionischen Anknüpfung von Eosin Y post-funktionalisiert. Dazu wurden die Filme für 2 h in eine Lösung von 1,18 g ($6,1 \times 10^{-3}$ mmol) MAPTMS bzw. 1,35 g APTES in 125 g Dichlormethan gegeben. Überschüssiges Silan wurde anschließend durch mehrfaches Waschen mit Dichlormethan entfernt.

ITO-Filme, die mit MAPTMS post-funktionalisiert waren (s. Abbildung 3.1), wurden für 6 h in eine 5 mM Lösung von Eosin Y in Wasser gegeben, anschließend mit Wasser gespült und mit einem UV/Vis-Spektrometer untersucht.

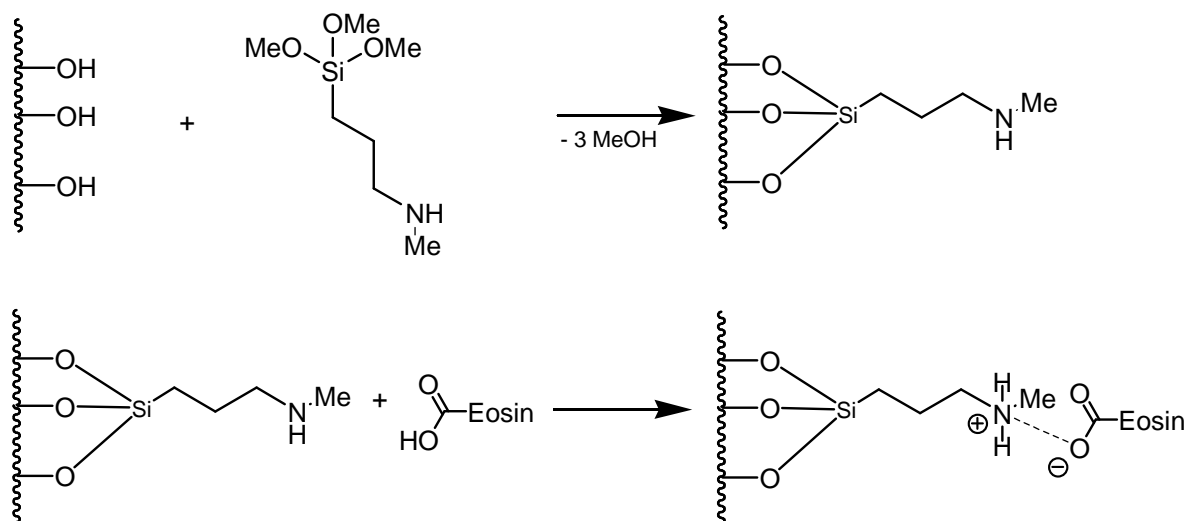


Abbildung 3.1: Post-Funktionalisierung einer ITO-Oberfläche mit MAPTMS und anschließende ionische Bindung von Eosin Y.

Eine kovalente Bindung von Ferrocencarbonsäure erfolgte zunächst über die Anbindung von APTES an die ITO-Oberfläche. Anschließend wurden die Filme in eine Lösung von Ferrocencarbonsäure (0,2 mM) und Dizylohexylcarbodiimid (DCC, 2 mM) in Dichlormethan gegeben. DCC bindet an die Säurefunktion der Ferrocencarbonsäure und erzeugt so eine bessere Abgangsgruppe. Der Angriff des Amins (vom gebundenen APTES) erfolgt nun erleichtert, da sich ein Harnstoffderivat als Abgangsgruppe bilden kann (vgl. Abbildung 3.2).

Die Lösung wurde 6 h gerührt und anschließend wurden die Filme mehrmals mit Dichlormethan gewaschen, bevor sie für die elektrochemischen Untersuchungen verwendet wurden.

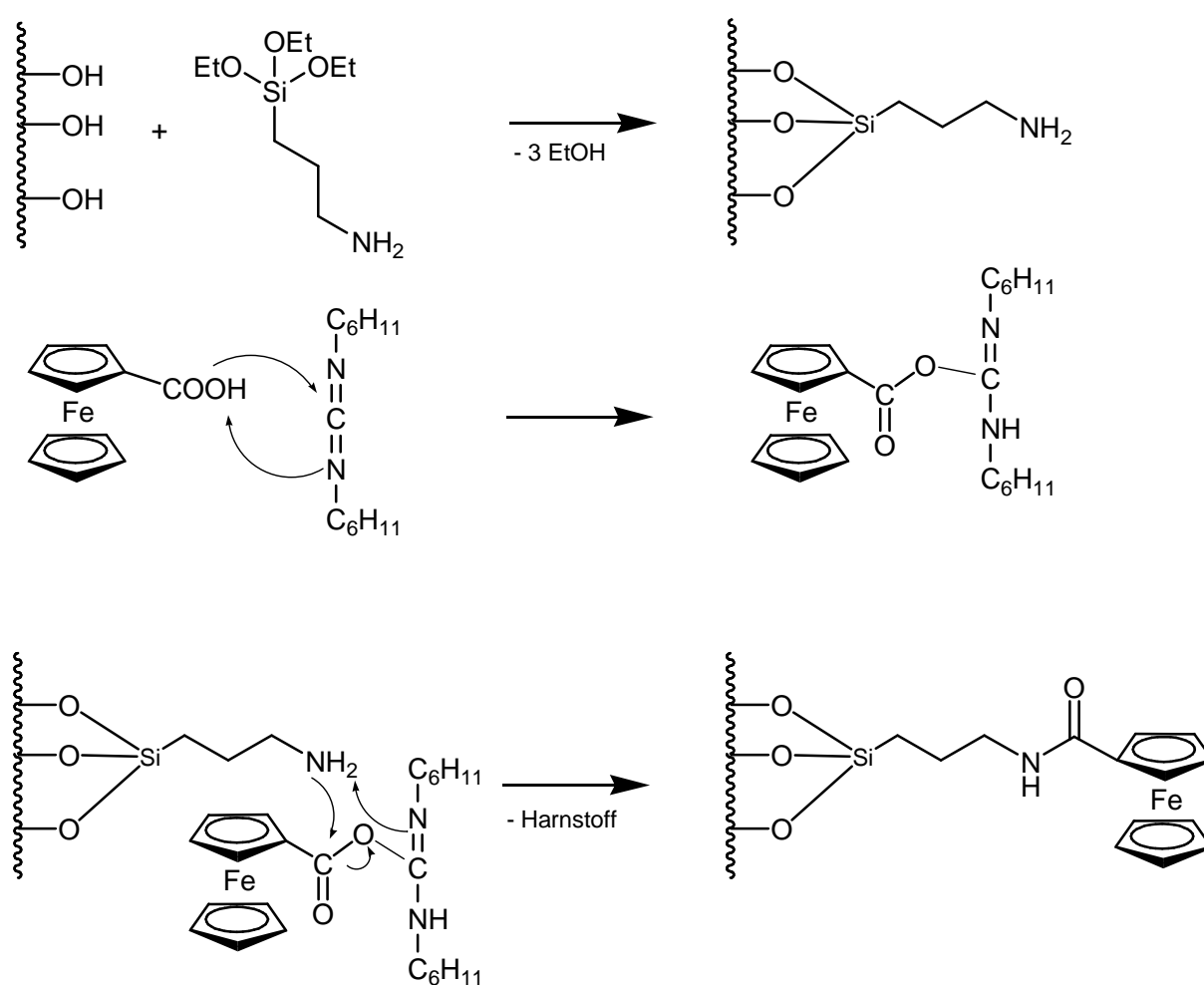


Abbildung 3.2: Post-Funktionalisierung einer ITO-Oberfläche mit APTES und anschließende kovalente Bindung von Ferrocencarbonsäure.

Die elektrochemische Untersuchung der Ferrocen-funktionalisierten Filme erfolgte mit einem Versastat 3 Potentiostaten von Ametek in Kombination mit der Software Versastudio. Als Arbeitselektrode diente ein mesoporöser ITO-Film, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenz ein Silberdraht. Als Elektrolyt wurde eine 0,5 M Lösung von LiClO₄ in Acetonitril

verwendet. Generell wurde zunächst ein Potential von 0,3 V angelegt, um alle Ferrocen-Einheiten in den reduzierten Zustand zu überführen bevor eine Chronoamperometrie bei 1,1 V gestartet wurde.

Zyklovoltammetrische Messungen erfolgten anschließend in einem Potentialfenster von 0,2 bis 1,1 V mit variierenden Vorschubgeschwindigkeiten (1 Vs^{-1} bis 5 mVs^{-1}). Unterhalb einer Rate von 5 mVs^{-1} zersetzten sich die Filme aufgrund der dauerhaften starken Belastung. Um die Zahl der vom Ferrocen transferierten Ladungen genau zu bestimmen und um Substrateffekte auszuschließen, wurden im gleichen Potentialfenster Messungen an reinen, unbeschichteten Substraten durchgeführt. Die daraus erhaltenen Messwerte wurden von den Daten der mesoporösen Filme abgezogen.

3.2 Gasphysisorption an mesoporösen ITO-Dünnschichten

Als Standardmethode zur Messung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens hat sich die Stickstoff-Physisorption entwickelt. Dabei werden definierte Volumina an Stickstoff (Adsorptiv) auf die zu untersuchende, evakuierte Probe (das Adsorbens) gegeben und die Druckänderung verfolgt. Das Adsorptiv wird über physikalische Wechselwirkungen an die Oberfläche der Probe gebunden. Es bildet das Adsorbat. Aus der dabei stattfindenden Druckänderung können Rückschlüsse auf die spezifische Oberfläche, die Porengröße und deren Volumen gezogen werden.

Für sehr geringe Probenmengen, wie im Falle der hier untersuchten Dünnschicht-TCOs, ist die Standardmethode der Stickstoffsorption jedoch ungeeignet. Bei der Adsorption des Stickstoffs tritt bei Probenmengen von weniger als einigen Milligramm keine sinnvoll messbare Druckänderung mehr auf, da der Sättigungsdampfdruck von Stickstoff mit $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ vergleichsweise hoch ist. Sensitiver hingegen ist eine Messung mit Krypton als Adsorptiv. Es hat einen Sättigungsdampfdruck von *ca.* 13 torr (1733 Pa) bei 87,4 K.^[86] Eine geringfügige Druckänderung, wie sie bei sehr geringen Probenmengen auftritt, ist in diesem Falle leichter detektierbar.

Zur Messung der spezifischen Oberfläche mesoporöser Filme wurde eine durch einen Kryostaten ergänzte Autosorb 1 von Quantachrome verwendet. Durch den Kryostaten ließen sich Messungen bei Temperaturen auch oberhalb des Siedepunktes von flüssigem Stickstoff (77 K) durchführen (Abbildung 3.3). Dies war notwendig, da Stickstoff für die Messung solcher geringer Substanzmengen nicht ausreichend sensitiv ist und auf Krypton (bei 87,4 K) zurückgegriffen werden musste.



Abbildung 3.3: Foto der Autosorb 1 (links). Für Messungen mit Krypton als Adsorptiv wurde die Messzelle nicht in einem Dewar vermessen, sondern in einem Kryostaten (rechts).

Für die Physisorptionsmessungen wurden ITO-Filme auf doppelt polierten, dünnen ($330\text{ }\mu\text{m}$) Si-Substraten abgeschieden. Nach Bestimmung der Gesamtfläche (beide Seiten zusammen *ca.* $35 - 40\text{ cm}^2$) und der Schichtdicke ($\sim 200\text{ nm}$ aus Profilometriemessungen) wurden die Filme mit einem Glasschneider in kleine Stücke ($\sim 2 \times 10\text{ mm}$) geschnitten und in eine speziell für den Kryostaten angefertigte Physisorptionsmesszelle gegeben. Die Gesamtfläche von $35 - 40\text{ cm}^2$ (*ca.* ein halber 7"-Wafer) sollte nicht unter- oder überschritten werden. Mehr Material passt nicht in die verwendeten Messzellen und weniger Material führt zu einem erhöhten Totvolumen und außerdem zu geringerer Genauigkeit. Eine Möglichkeit, die Probenmenge dennoch zu erhöhen, bietet die Abscheidung von Multischichten. Diese macht jedoch nur Sinn, wenn durch andere Methoden (z. B. *cross-section* REM) bestätigt werden kann, dass die Struktur auch in tieferen Schichten homogen und intakt ist. Die Proben wurden über Nacht bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum ausgeheizt. Anschließend wurde die Messzelle in den Kryostaten eingebaut.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte über die BET-Methode der Autosorb 1-Software. Dabei wird die Steigung im Anfangsbereich der Adsorptionsisotherme ermittelt und anschließend durch die Probenmasse geteilt. Anstelle durch die Probenmasse zu teilen, wurde in diesem Fall allerdings durch das totale Filmvolumen geteilt, da die Masse der Filme zu gering war, um sie gravimetrisch zu bestimmen. Damit ergaben sich Werte der Dimension $[\text{m}^2\text{cm}^{-3}]$. Dies entspricht einer Oberfläche, die 1 Kubikzentimeter des mesoporösen Films hätte.

3.3 Reduktive Nachbehandlung von ITO-Filmen

Wie bereits erwähnt, ist die elektrische Leitfähigkeit von ITO stark von der Anzahl der Sauerstoffleerstellen abhängig. Eine Möglichkeit, diese zu manipulieren, besteht in der reduktiven Nachbehandlung. Durch Ausbau von Sauerstoffatomen aus dem Kristallgitter entstehen Leerstellen, die die Leitfähigkeit erhöhen. Dies kann unter reduzierender Atmosphäre bei erhöhten Temperaturen realisiert werden. Wenn die untersuchte Probe unter der gleichen Atmosphäre wieder auf Raumtemperatur gebracht wird, bleiben die Sauerstoffleerstellen teilweise erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für diesen Prozess ein Röhrenofen mit variabler Gasatmosphäre verwendet (s. Abbildung 3.4 b)). Dieser bot jedoch nicht die Möglichkeit, die Probe nach der reduktiven Behandlung schnell auf Raumtemperatur abzukühlen. Dies wäre vorteilhaft, da beim schnellen Kühlen die Sauerstoffleerstellen quasi eingefroren würden und damit ein größerer Teil bei Raumtemperatur erhalten bleiben sollte.

Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit wurden ITO-Filme mit einer Mischung aus 5% Wasserstoff und 95% Stickstoff (Formiergas) bei 300 °C über Nacht nachbehandelt. Dazu wurden zunächst ITO-Filme mit Goldelektroden bedampft, die anschließend mit Platindraht kontaktiert wurden (Abbildung 3.4 a)). Diese Filme wurden dann in den Röhrenofen eingebaut und innerhalb von 3 h auf 300 °C erhitzt. Der Effekt der Nachbehandlung wurde für einige Filme durch in-situ-Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Auch der Einfluss der Atmosphäre bei der Kalzinierung konnte untersucht werden. Das Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte über mehrere Stunden hinweg.

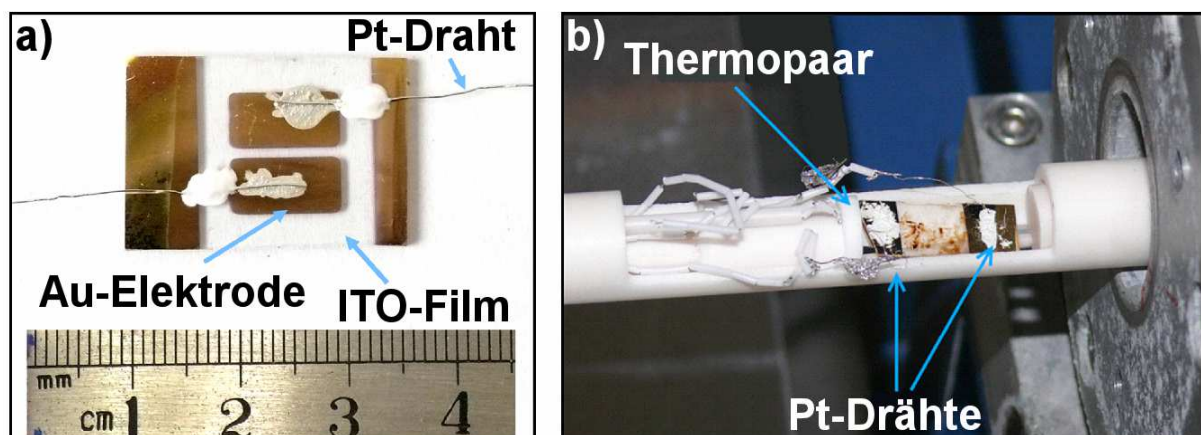


Abbildung 3.4: a) ITO-Film mit Goldelektroden bedampft und Platindraht kontaktiert. b) Ofen-Setup für Leitfähigkeitsmessungen unter verschiedenen Atmosphären und bei verschiedenen Temperaturen.

4 Synthese und Charakterisierung mesostrukturierter, transparenter leitfähiger Oxide

Da die meisten Anwendungen von TCOs auf Filmen beruhen, soll zunächst auf die Synthese mesoporöser TCO-Filme über einen Sol-Gel-Prozess eingegangen werden. In der Literatur finden sich jedoch auch einige Ansätze für die Verarbeitung von TCO-Nanopartikeln.^[62,55,87] In einem weiteren Abschnitt dieser Arbeit wird daher auch eine Synthese basierend auf der Niederberger-Methode beschrieben. Diese Partikel bieten den Vorteil, dass sie bereits teilkristallin sind, was sich als vorteilhaft für eine anschließende, eventuelle Templatierung erweisen könnte. Abschließend werden elektrogesponnene TCO-Fasern beschrieben. Auf diesem Gebiet gibt es noch nicht viel Aktivität, doch die erhaltenen Fasern bieten einige interessante Eigenschaften, die erwähnenswert sind.

Durch die hohen Anforderungen an optische und elektrische Eigenschaften, war es unumgänglich, diese Materialien detailliert zu charakterisieren. Die Kristallstruktur und das Kristallisationsverhalten der TCO-Materialien werden mit Weitwinkelröntgenstreuung und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Durch etablierte Methoden wie Kleinwinkel-Röntgenstreuung und Rasterelektronenmikroskopie lassen sich erste plausible Rückschlüsse bezüglich der Mesostruktur treffen. Hinsichtlich der Bestimmung von Porengröße, deren Verteilung und Zugänglichkeit stößt man mit der Stickstoff-Physisorption jedoch an Grenzen, da diese nicht für kleinste Probenmengen geeignet ist. Da sich die Masse an ITO auf einem Substrat meist nur auf wenige Mikrogramm beläuft, ist es selbst mit sensibleren Adsorbaten wie Krypton schwierig, aussagekräftige Daten zu generieren. Nichtsdestotrotz wird im Rahmen dieser Arbeit die Anwendbarkeit von Krypton-Physisorption auf mesoporöse TCO-Filme diskutiert. Später bietet sich ein Vergleich der Physisorptionsdaten mit relativen Werten aus der elektrochemischen Abscheidung an. Dieser Vergleich wird in Kapitel 6 weiter erläutert. Anschließend wird die chemische Zusammensetzung der TCO-Materialien mit Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie und Sekundärionen-Massenspektrometrie untersucht. Diese Methoden erlauben nicht nur oberflächenspezifische Aussagen, sondern ermöglichen auch den Einblick in die Zusammensetzung innerhalb der untersuchten Proben. Die Transparenz der Filme wurde über die Aufnahme von UV/Vis-Spektren bestimmt.

Diese Untersuchungen haben zum Ziel, aus den hergestellten Materialien den Vertreter, der die besten optischen und elektrischen Eigenschaften bei bester chemischer Stabilität zeigt, auszuwählen und in speziellen Anwendungen (siehe Kapitel 6) zu testen. Die genauen

Synthesebedingungen und die Durchführung der Charakterisierungsmethoden für alle aufgeführten Systeme befinden sich im Anhang im Experimentalteil (Kapitel 8.2).

4.1 Mesostrukturierte TCO-Filme hergestellt über den Sol-Gel-Prozess

Was die Leitfähigkeit und Kontrolle über die Mesostruktur betrifft, heben sich im Vergleich aller hergestellten TCOs die über einen Sol-Gel-Prozess hergestellten, mesoporösen TCO-Filme deutlich von den anderen Systemen ab. Damit bilden sie die vielversprechendsten Ausgangsmaterialien für die weiteren Funktionalisierungsexperimente und werden daher besonders detailliert diskutiert.

Die Stabilität der Ausgangslösungen spielt oftmals bei Sol-Gel-Ansätzen eine gravierende Rolle, da Kondensation und Hydrolyse starken Einfluss auf die Synthese haben. In diesem Fall können die Ausgangslösungen jedoch mindestens eine Woche lang ohne gravierende Einbußen in Mesostruktur oder Leitfähigkeit der daraus hergestellten Filme verwendet werden.

4.1.1 ITO-Filme hergestellt aus molekularen Vorläuferverbindungen

Bei der Synthese mesoporöser ITO-Filme wurde zunächst auf die Arbeit von Fattakhova-Rohlfing *et al.* zurückgegriffen. In dieser Arbeit wurden Indium(III)-Acetylacetonat und Zinn(IV)-chlorid als Vorläuferverbindungen in Ethanol gelöst und KLE als Templat verwendet.^[9] Bei der Übertragung der Synthese auf die neuen Block-Copolymere der PIB-PEO-Familie mussten allerdings einige Änderungen vorgenommen werden. Sowohl viele dieser Polymere als auch das Indium(III)-Acetylacetonat sind in Ethanol schlecht löslich. Daher wurde zunächst eine Substitution des Lösungsmittels zu einem Gemisch aus Aceton und THF vorgenommen.

Die Wahl fiel auf THF, da es das einzige Lösungsmittel ist, welches P20 löst. Aceton hingegen ist ein gebräuchliches Lösungsmittel für die Indiumquelle. Durch das Umstellen von Ethanol auf Lösungsmittel mit einem mehr als doppelt so hohen Dampfdruck wird der EISA-Prozess jedoch maßgeblich beeinflusst (vgl. Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Dampfdrücke der verwendeten Lösungsmittel.[88]

	Aceton	Ethanol	1-Methoxyethanol	THF
p_{Dampf} (hPa)	308	78.7	13.1	216

Das beschleunigte Verdampfen der beiden Lösungsmittel lässt den Mizellen weniger Zeit, sich zu bilden und sich anzuordnen. Um daher die Kontrolle über die Bildung der Mesostruktur zu verbessern, wurde ein weiteres Lösungsmittel mit deutlich niedrigerem Dampfdruck bei der

Herstellung der Lösung hinzugefügt. So kann der Verdampfungsprozess signifikant verlangsamt werden. 1-Methoxyethanol wurde bereits mehrfach für diese Zwecke verwendet, allerdings meist in ethanolischer Lösung.^[50] Wie sich jedoch zeigte, hat die Zugabe von 1-Methoxyethanol auch im Falle des Aceton/THF-Gemisches eine verlangsamende Wirkung auf den EISA-Prozess, beeinflusst aber die Aggregation der Mizellen nicht weiter negativ (vgl. Abbildung 4.1 c)).

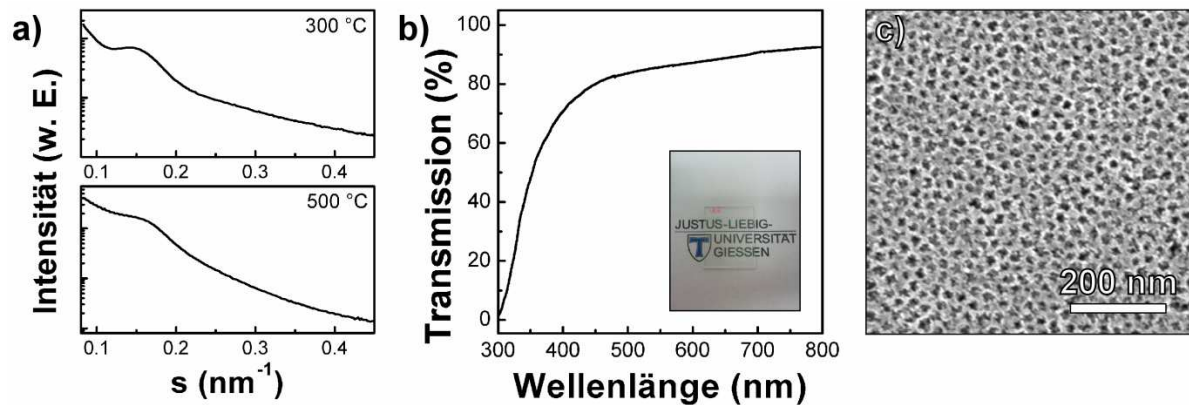


Abbildung 4.1: a) Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme für ITO-Filme templatiert mit P3 nach Behandlung bei 300 °C (oben) bzw. 500 °C (unten). b) Transmissionsspektrum des Films aus a) nach Temperaturbehandlung bei 500 °C. Einschub: Foto des Films. c) REM-Aufnahme des bei 500 °C kalzinierten Films aus a).

Alle über diesen Sol-Gel-Prozess erhaltenen ITO-Filme zeigten durchschnittliche Transparenzen von 86% für Filme mit *ca.* 250 nm Schichtdicke (s. Abbildung 4.1 b)).

Nach den ersten Versuchen mit dem Block-Copolymer P3 schlossen sich unter den gleichen Bedingungen auch Versuche an, Filme herzustellen, die durch P20 templatiert wurden. Dabei bildeten sich sehr rissige Filme. Diese Rissbildung wurde dabei nicht auf zu schnelles Verdampfen, sondern auf eine zu konzentrierte Lösung zurückgeführt. Daher wurde eine Konzentrationsreihe erstellt und die erhaltenen Filme rasterelektronenmikroskopisch untersucht (vgl. Abbildung 4.2). So konnten die optimalen Bedingungen zur Synthese größtenteils rissfreier ITO P20 Filme gefunden werden. Interessant dabei war, dass die Mesostruktur dieser Filme über eine erstaunliche Temperaturstabilität verfügte. So wurden einige dieser Filme bis zu 6 h bei 500 °C behandelt ohne zu kollabieren. Dies wäre mit anderen Templaten nicht möglich und spiegelt einen Vorteil der neuen Polymere wieder.

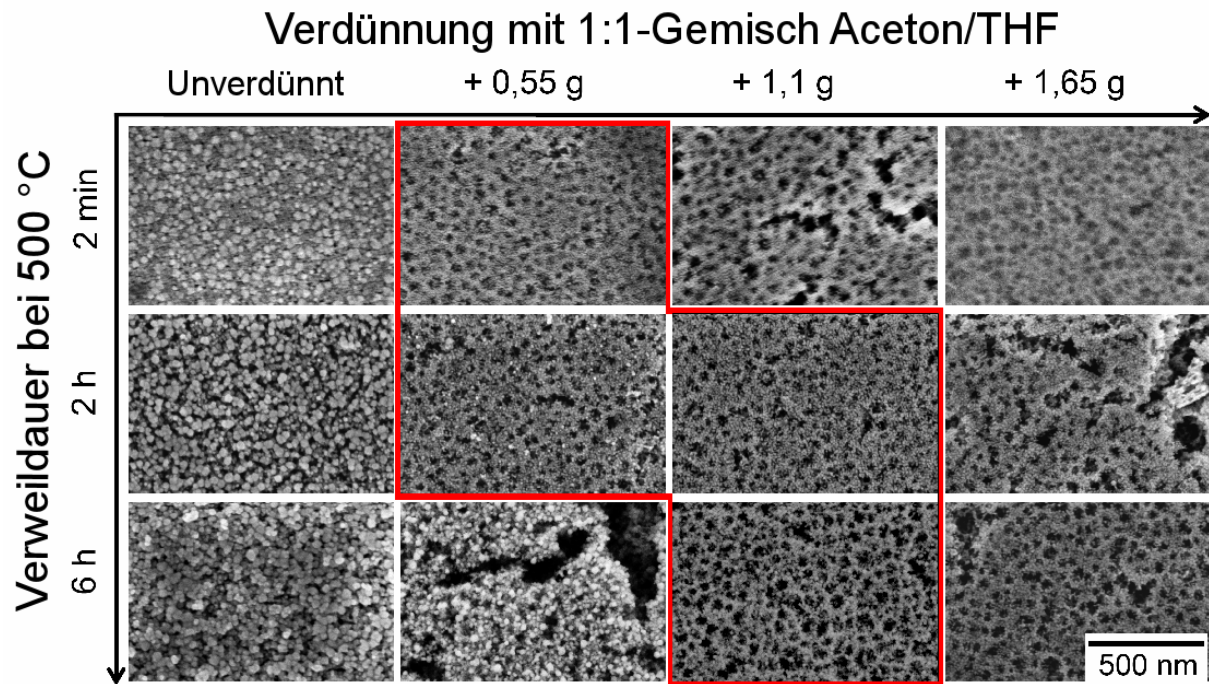


Abbildung 4.2: Einfluss der Konzentration der Ausgangslösung auf die gebildete Struktur für P20-templatierte ITO-Filme. Die optimalen Synthesebedingungen werden durch den roten Rahmen eingeschlossen.

Die Porengrößen der verschiedenen Filme wurden durch REM-Aufnahmen auf 15-20 nm im Falle von P3 und auf 35-45 nm im Falle von P20 bestimmt. Dabei sei angemerkt, dass es sich dabei nur um die Porengrößen in *xy*-Richtung, also in der Ebene parallel zum Substrat handelt. Die Filme sind jedoch während des Kondensationsprozesses der anorganischen Matrix einer starken Kontraktion ausgesetzt. Man spricht oftmals von einem Schrumpf in *z*-Richtung von *ca.* 25 - 50%.^[89,90] Durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung lassen sich Rückschlüsse auf den Abstand zweier Poren (*d-spacing*) in *z*-Richtung ziehen. Das lässt eine ungefähre Abschätzung der Porengröße zu. Allerdings verhält sich das *d-spacing* umgekehrt proportional zum Streuvektor *s*, d. h. größere Abstände erscheinen bei kleineren Streuvektoren. Mit dem zur Verfügung stehenden Röntgendiffraktometer konnte jedoch nicht bei ausreichend kleinen Streuvektoren gemessen werden, um den Abstand zweier Poren voneinander in *z*-Richtung für das Templat P20 zu bestimmen. Für P3 ergab sich ein *d-spacing* von 9 nm in *z*-Richtung.

Sämtliche Filme wurden ebenfalls durch Weitwinkelröntgenstreuung charakterisiert. Es zeigt sich die bevorzugte Kristallisation des In_2O_3 in der kubischen Bixbyit-Struktur (JCPDS 00-006-0416) (Abbildung 4.3). Nach der Scherrer-Gleichung wurden Kristallitgrößen für templatierte und untemplatierte Filme bestimmt.

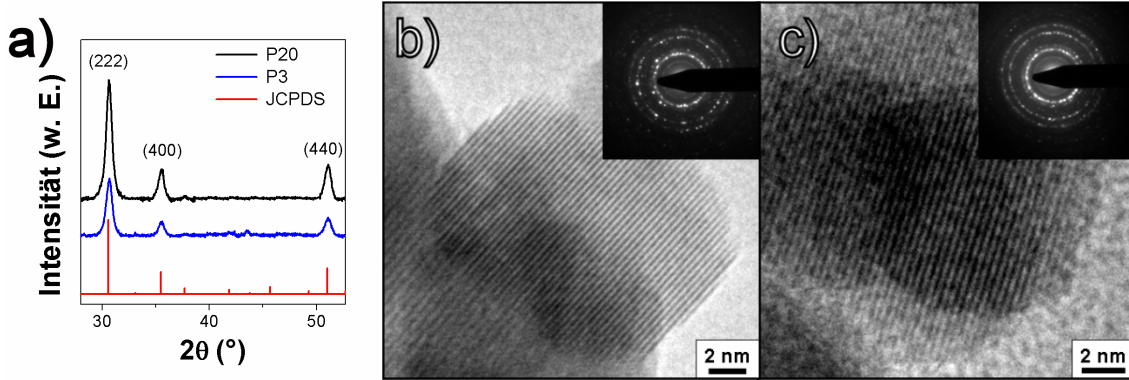


Abbildung 4.3: a) Weitwinkelröntgenstreuung an templatierten ITO-Filmen. Als Referenz diente die JCPDS-Karte 00-006-0416 für Indiumoxid. b) und c) HRTEM-Aufnahmen entlang der (222)-Ebene eines P20-templatierten Films (b) und eines P3-templatierten Films (c). Einschübe: Elektronenbeugung der jeweiligen Filme.

Untemplatierte Filme erzeugen deutlich größere Kristallite, während die Kristallite im Falle der beiden templatierten Systeme ähnlich groß sind (vgl. Tabelle 4.2). Die ermittelten Kristallitgrößen für die templatierten Filme konnten durch hochauflösende TEM-Aufnahmen bestätigt werden. Auch hier sieht man Kristallitgrößen von *ca.* 13 – 17 nm. Außerdem ist die (222)-Orientierung deutlich zu erkennen. Daraus konnte der Netzebenenabstand $d(222)$ auf 2.93 Å bestimmt werden. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem angegebenen Wert aus JCPDS 00-006-0416 (2.92 Å). Die Schichtdicken templatierter und untemplatierter Filme wurden durch Profilometriemessungen bestimmt. Tabelle 4.2 fasst einige physikalische Eigenschaften der ITO-Filme zusammen.

Tabelle 4.2: Physikalische Eigenschaften der hergestellten ITO-Filme.

Film	Schichtdicke (nm)	Kristallitgröße (nm)	Spezifischer Widerstand ρ (Ωcm)
Untemplatiert	70 ± 5	21 - 23	0.07 ± 0.07
P3	110 ± 10	13 - 16	0.4 ± 0.10
P20	145 ± 20	16 - 17	0.1 ± 0.08

Die als Substrat verwendeten Siliciumwafer zeigten im Bereich $2\theta > 50^\circ$ sehr starke Streusignale, die je nach Orientierung an unterschiedlichen Stellen erschienen. Eine verfeinerte Strukturanalyse über die Rietveld-Methode war daher nicht sinnvoll durchführbar.

Zur Optimierung der Leitfähigkeit wurden P3-templatierte ITO-Filme mit verschiedenem Zinngehalt hergestellt. Aus der Literatur ist bekannt, dass Indiumoxid dotiert mit 10 mol% Zinn die höchsten Leitfähigkeiten zeigt.^[32] Zur Bestätigung dieser Aussage wurden die spezifischen Widerstände der unterschiedlich dotierten Filme zunächst über Zweipunkt-Messungen verfolgt.

Es wird aus Abbildung 4.4 ersichtlich, dass im Einklang mit der Literatur für mesoporöse ITO-Filme die beste Leitfähigkeit für 10 mol% ($0.4 \Omega\text{cm}$) erzielt wird. Die erhaltenen Werte sind dabei um *ca.* 3 Größenordnungen höher als für Filme, die über CVD oder PVD hergestellt wurden. Sie bewegen sich aber im Rahmen dessen, was für mesoporöse ITO-Filme bisher erreicht wurde.^[91] Für P20 ergaben sich noch geringere Widerstände von $0.1 \Omega\text{cm}$ bei 10 mol%. Da die Kristallitgröße ungefähr vergleichbar in beiden Systemen ist, wird dieser Effekt auf die dickeren Porenwände der P20-templatierten Filme zurückgeführt, die den Leitungsquerschnitt erhöhen und damit den Ladungsdurchtritt erleichtern. Genauere Leitfähigkeitsmessungen sowie deren Ergebnisse werden jedoch in folgendem Kapitel beschrieben (vgl. Kapitel 5.1).

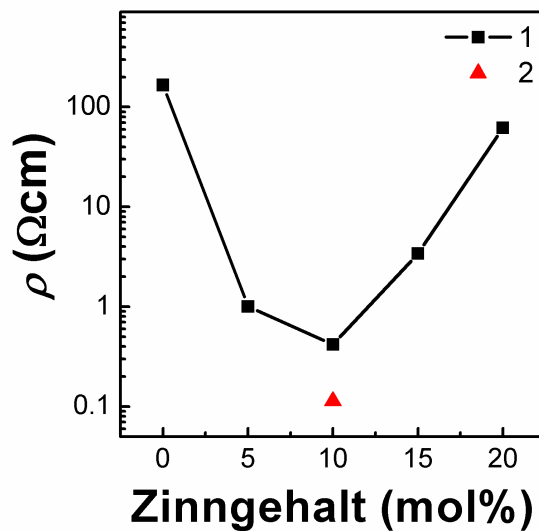


Abbildung 4.4: Spezifischer Widerstand ρ in Abhängigkeit des Zinngehalts. 1: ITO P3; 2: P20.

Zur weiteren Charakterisierung der Mesostruktur wurden Krypton-Adsorptionsmessungen durchgeführt. Dazu wurden zunächst dünne, doppelseitig polierte Siliciumwafer als Substrate für die Tauchbeschichtung verwendet. Nach dem Kalzinieren wurde die exakte Fläche der Filme und die Schichtdicke bestimmt, um auf das Gesamtvolumen der Probe schließen zu können. In der Regel waren dies *ca.* 36 cm^2 Film mit variierender Schichtdicke von *ca.* $100 - 500 \text{ nm}$. Nach dem Ausheizen der Proben bei 120°C für 24 h wurden Adsorptionsmessungen bei $87,4 \text{ K}$ ($-185,75^\circ\text{C}$) durchgeführt (s. Abbildung 4.5). Der Sättigungsdampfdruck (p_0) von Krypton bei dieser Temperatur beträgt 13 torr . Aus der Berechnung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode ergibt sich als Resultat, dass erwartungsgemäß P3-templatierte Filme die größere Oberfläche aufweisen. Es ergaben sich die Werte $254 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$ für ITO P3 und $140 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$ für ITO P20.

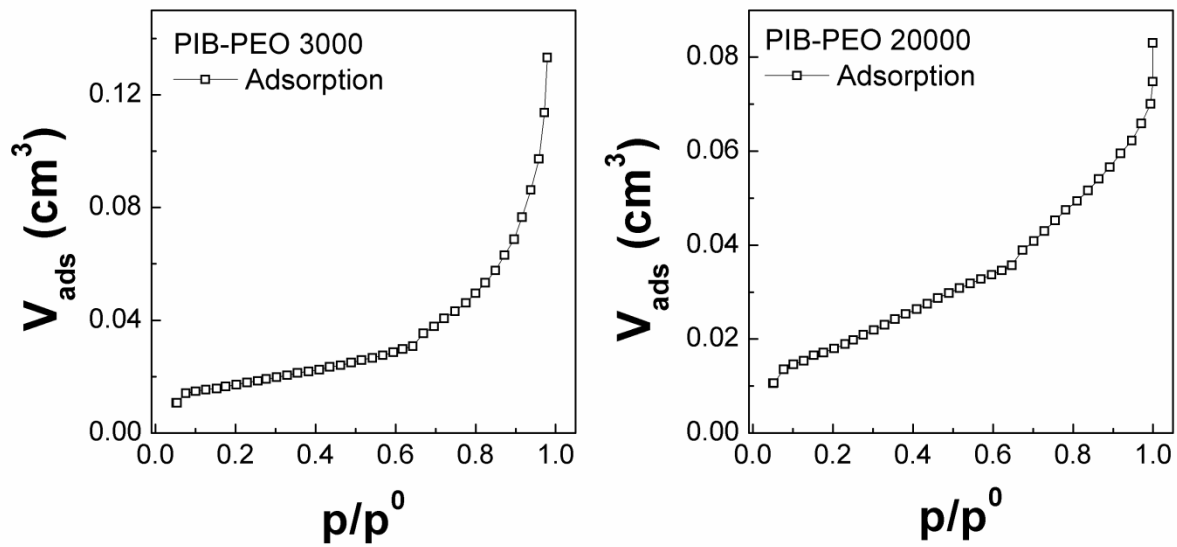


Abbildung 4.5: Krypton-Adsorptionsmessungen für templatierte ITO-Filme. Die Isothermen wurden bei 87,4 K aufgenommen.

Da es sich dabei um eine noch nicht vollständig etablierte Methode bezüglich der Messung von dünnen, mesostrukturierten Filmen handelt, sollten die Ergebnisse mit Bedacht interpretiert werden.

Es erweist sich als schwierig, eine genaue Angabe hinsichtlich des totalen Porenvolumens zu machen, da kein abrupter, steiler Anstieg während der Adsorption beobachtet werden kann. Ebenfalls muss erwähnt werden, dass die Desorptionsisotherme (nicht gezeigt) zu keinen physikalisch sinnvollen Ergebnissen führte. Dies wurde zum einen auf einen bekannten Softwarefehler zurückgeführt. Zum anderen spielen die sehr geringen Probenmengen von wenigen 100 μg eine Rolle. In anderen Arbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe konnte gezeigt werden, dass die Ordnung und damit die Zugänglichkeit der porösen Strukturen ebenfalls einen Einfluss hat. So wurden z. B. in der Arbeitsgruppe Smarsly homogene, gut zugängliche Multischichten von CoCr_2O_4 untersucht, was zu sinnvollen Messwerten führte.^[92]

Die bisher verwendeten Analysemethoden gaben Aufschluss über einige physikalische Eigenschaften und teilweise über die Mesostruktur. Um die genaue chemische Zusammensetzung insbesondere hinsichtlich der Homogenität zu untersuchen, wurden durch XPS- und TOF-SIMS-Messungen Tiefenprofile der Filme erstellt.

XPS-Messungen wurden an zwei verschiedenen Proben durchgeführt. Es wurden sowohl ein untemplatierter als auch ein P20-templatierter Film untersucht (vgl. Abbildung 4.6). Die erhaltenen Signale sind für beide Filme identisch und vergleichbar mit in der Literatur beschriebenen Werten. So liegen die $\text{In}3d$ -Signale bei *ca.* 444,4 – 444,9 eV, was typischerweise Indium(III) im Indiumoxid entspricht.^[93]

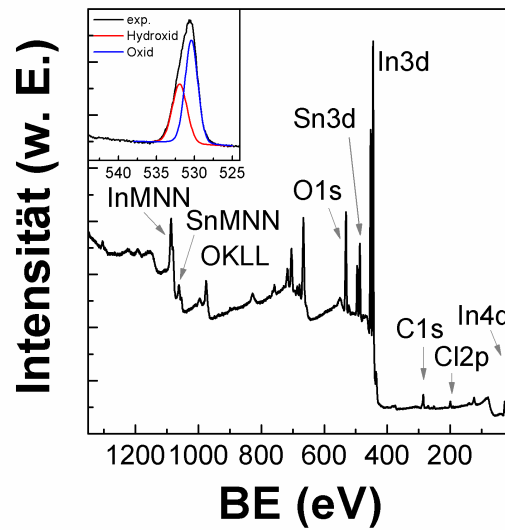


Abbildung 4.6: XPS-Spektrum eines P20-templatierten ITO-Films. Die Bindungsenergien (BE) stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.^[93] Einschub: Experimentelle Daten für das O1s-Signal (schwarz) und angefitzte Kurven für Hydroxid- (rot) und Oxid-Spezies (blau).

Es zeigt sich, dass die Zusammensetzung der Filme auch in tieferen Schichten konstant ist (vgl. Tabelle 4.3). Eine Ausnahme bilden jedoch das Kohlenstoff- und das Chlor-Signal.

Tabelle 4.3: Elementverteilung in ITO-Filmen bestimmt über XPS.

Film	Sputterzeit (s)	%In	%Sn	%Cl	%O	%C	$n_{\text{In}}/n_{\text{Sn}}^*$	$n_{\text{In}}/n_{\text{Sn}}$ Ausg. [‡]	Dotierung (mol% Sn) [#]
P20	0	24,9	5,4	2,5	49,7	17,4	4,6	6,7	15
	10	37,7	6,4	1,7	50,4	3,8	5,9	6,7	15
	20	37,6	6,5	1,8	50,3	3,7	5,8	6,7	15
	40	34,9	6,4	2,0	48,8	7,8	5,5	6,7	15
Untemplatiert	0	28,8	2,4	1,9	47,3	19,5	12,0	11,9	8
	10	39,4	3,3	1,2	52,1	4,0	11,9	11,9	8

*: Molares Verhältnis von In/Sn bestimmt über XPS.

‡: Molares Verhältnis von In/Sn der jeweils verwendeten Ausgangslösung.

#: bezogen auf die Ausgangslösung

Wenn das Templat beim Kalzinieren nicht vollständig entfernt wurde, müssten Kohlenstoff-Signale im XPS-Spektrum erkennbar sein. Wie aus Tabelle 4.3 zu entnehmen, war eine größere Menge Kohlenstoff an der Oberfläche der Filme vorhanden. Diese konnte aber in beiden Filmen gefunden werden und wurde daher auf eine Verunreinigung nach der Filmpräparation zurückgeführt. Bei der Aufnahme von Tiefenprofilen zeigte sich außerdem, dass der

Kohlenstoffgehalt mit zunehmender Tiefe drastisch abnimmt. Diese geringen Mengen Kohlenstoff können auf die Verwendung des Acetylacetonats als Vorläuferverbindung zurückgeführt werden. Auch Chlor wurde in den Spektren gefunden, was aufgrund der Verwendung von Zinntetrachlorid zu erwarten war.

Eine weitere Aussage kann hinsichtlich des In/Sn-Verhältnisses getroffen werden. Die gefundenen Verhältnisse in den Filmen stehen in guter Übereinstimmung mit den aus dem jeweiligen Ansatz berechneten Werten. Für den templatierten Film ist das Verhältnis laut XPS etwas geringer, was auf mehr Zinn im Film hindeutet, als in der Ausgangslösung. Vermutlich handelt es sich dabei jedoch um einen Wägefehler, der beim Abwiegen des Zinntetrachlorids entstanden ist. Beim untemplatierten Film stimmen die Verhältnisse sehr gut überein.

Das unsymmetrische O1s-Signal wurde durch Überlagerung zweier Signale angefitet (vgl. Abbildung 4.6 Einschub). Zu einem plausiblen Ergebnis führte die Annahme, dass sich das Gesamtsignal aus Oxidgruppen und Hydroxidgruppen zusammensetzt.^[93,28] Letztere sitzen an der Oberfläche, wie es für ITO bekannt ist.^[94] Diese Hydroxidgruppen können effektiv zur Post-Funktionalisierung der Filme verwendet werden, wie im Methodenteil (Kapitel 3.1) beschrieben wurde.

Die Aussagen aus der Analyse der XPS-Messungen konnte auch durch TOF-SIMS-Messungen bestätigt werden (vgl. Abbildung 4.7). Ein P20-templatierte Film mit *ca.* 100 nm Schichtdicke wurde vermessen. Dabei wurde der Film mit Bi⁺-Ionen bei 0.5 kV besputtert. Die detektierte Elementverteilung (In-, Sn-, C-, O-, Si-) bleibt während des gesamten Sputtervorganges nahezu konstant.

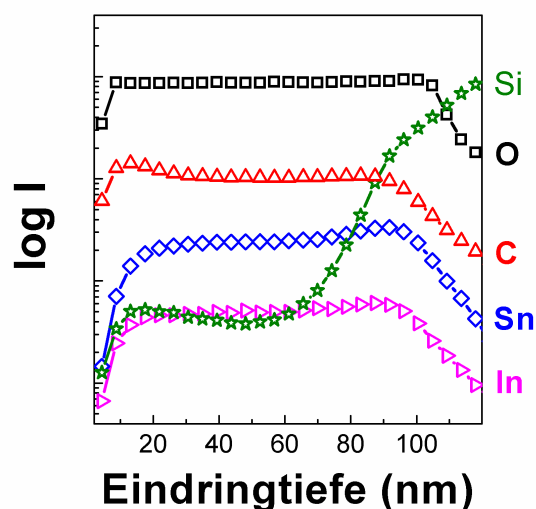


Abbildung 4.7: TOF-SIMS-Tiefenprofil eines 100 nm dicken, P20-templatierten ITO-Films.

Erst nachdem der komplette Film durchdrungen wurde, nehmen die Signale deutlich ab. Nur das Si-Signal nimmt deutlich zu, da sich der Film auf einem Siliciumsubstrat befand. Im Gegensatz zu den XPS-Messungen kann hier an der Oberfläche der Filme kein erhöhter Kohlenstoff-Gehalt festgestellt werden. Dies liegt an der Messprozedur, bei der zunächst einige Nanometer der Oberfläche durch Sputtern abgetragen werden, bevor die Messsignale aufgenommen werden. Dadurch sollten die Kohlenstoffverunreinigungen bereits entfernt sein, bevor sie detektiert werden können.

Es bleibt festzuhalten, dass *ca.* 100 nm dicke, mesoporöse ITO-Filme mit homogenem Aufbau und zwei deutlich unterschiedlichen Porengrößen in guter Reproduzierbarkeit hergestellt werden konnten. Wie zu erwarten war, konnten durch das verhältnismäßig kleinere Templat P3 größere spezifische Oberflächen erhalten werden als durch P20. Jedoch zeigten letztere Filme niedrigere spezifische Widerstände bei vergleichbarer Kristallitgröße. Dies wurde auf die dickeren Porenwände im ITO P20 zurückgeführt. Einige wichtige Daten werden in Tabelle 4.8 am Ende des Kapitels zusammengefasst.

4.1.2 ATO-Filme hergestellt aus molekularen Vorläuferverbindungen

In der Literatur werden zur ITO-Herstellung vergleichbare Sol-Gel-Routen für ATO-Filme beschrieben.^[95] Wang *et al.* publizierten eine Methode, nach der mesoporöse ATO-Filme erzeugt werden konnten.^[96] Diese Methode sollte auch im Rahmen dieser Arbeit reproduziert werden. Durch Verwendung von Zinn(IV)-chlorid und 10 mol% Antimon(III)-chlorid als Vorläuferverbindungen sowie P3 als Templat konnten nach dem Kalzinieren ebenfalls transparente, mesoporöse Filme erhalten werden (s. Abbildung 4.8).

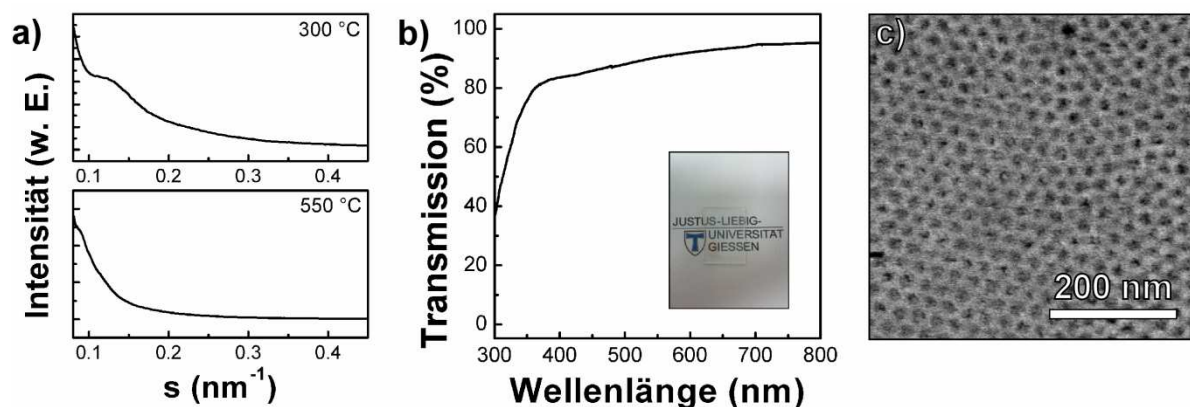


Abbildung 4.8: a) Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme für ITO-Filme templatiert mit P3 nach Behandlung bei 300 °C (oben) bzw. 550 °C (unten). b) Transmissionsspektrum des Films aus a) nach Temperaturbehandlung bei 550 °C. c) REM-Aufnahme des bei 550 °C kalzinierten Films aus a).

Die Transparenz der Filme wurde auf durchschnittlich 91% für 200 nm dicke Filme bemessen. Wie beim Sol-Gel-ITO erhält man aus der Kleinwinkel-Röntgenstreuung für Filme, die bei 300 °C behandelt wurden, ein stärkeres Signal als für bei 550 °C kalzinierte. Aus den REM-Aufnahmen erkennt man jedoch auch, dass nach der Kalzinierung noch Rückstände des Templates die oberste Porenschicht zu blockieren scheinen (links unten in Abbildung 4.8 c)). Dies konnte auch nach längerer Verweildauer im Ofen und höheren Temperaturen nicht verbessert werden.

Die ATO-Filme wurden hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit mit der Zweipunkt-Methode untersucht. Es konnte jedoch keine messbare Leitfähigkeit festgestellt werden. Die Widerstände lagen höher als der zugängliche Messbereich von maximal 100 M Ω . Aus der Literatur ist bekannt, dass es zu beträchtlichen Unterschieden des Antimongehalts zwischen der Ausgangslösung und dem fertigen Film kommen kann.^[97] Oftmals wurde beobachtet, dass der Antimongehalt abnimmt, die Filme also unter Umständen nicht ausreichend dotiert sind. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche mit verschiedenen Antimongehalten unternommen. Erst bei höheren Dotierungen ab 15 mol% (Ausgangslösung) konnten Leitfähigkeiten erzielt werden (vgl. Tabelle 4.4). Diese waren allerdings mit *ca.* 10² Ω cm noch immer drei bis fünf Größenordnungen höher, als die von Wang *et al.* beschriebenen (10⁻¹ – 10¹ Ω cm).^[96]

Tabelle 4.4: Einfluss des Antimongehalts der Ausgangslösung auf den spezifischen Widerstand in ATO-Filmen. Der Widerstand wurde durch die Zweipunkt Methode ermittelt.

Sb-Gehalt (mol %)	10	15	20	25
ρ (Ω cm)	/	$5,0 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$6,6 \cdot 10^1$

Es ist unklar, warum die Leitfähigkeiten so gering waren. Eventuell könnten XPS-Messungen Aufschluss über die elektronische Struktur des Antimons liefern, da nur Sb(V) positiv zur Leitfähigkeit beiträgt, während Sb(III) diese erniedrigt. Wahrscheinlicher als das Vorhandensein von großen Mengen Sb(III) ist jedoch, dass beim Kalzinieren große Mengen Antimon aus den Filmen heraus diffundiert sind, da Antimon einen sehr hohen Dampfdruck besitzt.^[98] Dieses Verhalten wurde auch bei den ATO-Nanopartikeln (vgl. Abschnitt 3.2.2) festgestellt und wird an jener Stelle näher erläutert. Obwohl die Mesostruktur hoch geordnet und gut kontrollierbar erscheint, wurde aufgrund der geringen Leitfähigkeiten an diesem Ansatz nicht weitergearbeitet, sondern stattdessen der Sol-Gel-ITO-Ansatz weiter verfolgt.

4.2 Synthese von TCO-Nanopartikeln

Wie im theoretischen Teil beschrieben, bilden auch Nanopartikel vielversprechende Ausgangsmaterialien zur Herstellung mesoporöser TCO-Materialien. Anders als beim Sol-Gel-Ansatz können die Partikel als feste, bereits teilkristalline Bausteine verwendet werden. Dies stellt einen Vorteil dar. In einem EISA-Prozess mit anschließender thermischer Sinterung sollten diese Partikel noch weiter versintern, dabei aber nicht einer solch starken mechanischen Belastung ausgesetzt sein wie Systeme, die über ein Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden.

4.2.1 ITO-Partikel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Versuche unternommen ITO-Nanopartikel herzustellen. Eine der erfolgreichsten Methoden zur Herstellung von Metalloxid-Nanopartikeln stellt die Benzylalkohol-Route dar. Dabei fungiert der vergleichsweise unreaktive Benzylalkohol als Lösungsmittel und als Ligand.^[99] Bereits bei geringen Reaktionstemperaturen um 100 °C können so mit guter Kontrolle Nanopartikel definierter Größe hergestellt werden. Genauere Details zu diesem Prozess finden sich andernorts.^[100] Neri *et al.* stellten nanokristalline ITO-Partikel über die Benzylalkohol-Route dar.^[66] Die so erhaltenen Pulver waren jedoch nicht redispergierbar. Aus diesem Grund wurde eine andere Syntheseroute beschritten. Bereits 1999 synthetisierten Goebbert *et al.* ITO-Partikel in der Größe von 9-11 nm unter hydrothermalen Bedingungen, die in Ethanol oder Wasser redispergierbar waren.^[62] Die thermische Nachbehandlung bei 900 °C war jedoch recht drastisch und selbst nach einer Reduktion unter Stickstoffatmosphäre wiesen Filme dieser Partikel Widerstände von $1,5 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ auf.

Trotzdem wurde der Ansatz in dieser Arbeit verfolgt. Es konnten jedoch keine redispergierbaren Partikel erhalten werden. In parallelen Versuchen konnten jedoch über die Benzylalkohol-Route erfolgreich ATO-Nanopartikel hergestellt werden, die sehr gute Redispergierbarkeit (> 10 wt.%) in THF zeigten. Aus diesem Grund wurde nur der ATO-Partikelansatz weiter verfolgt.

4.2.2 ATO-Partikel

Für die Synthese von redispergierbaren SnO_2 -Nanopartikeln existierte bereits ein Ansatz von Ba *et al.* aus dem Jahr 2005.^[101] Als Zinnoxid-Vorläufer diente dabei Zinn(IV)-chlorid, welches in Benzylalkohol gelöst wurde und bei 105 °C für 18 h zur Reaktion gebracht wurde. Im Gegensatz zu anderen Metalloxiden, die über die Benzylalkoholroute dargestellt werden können,

bildet sich im Falle von Zinndioxid jedoch keine Dispersion, aus der die Nanopartikel durch Zugabe von Diethylether ausgefällt werden können.^[99] Stattdessen entsteht ein grau-weißer Niederschlag an den Innenwänden des Reaktionsgefäßes. Dabei handelt es sich um ausgefallene, agglomerierte SnO_2 -Nanopartikel, die durch mehrmaliges Waschen in Aceton und Zentrifugieren von organischen Rückständen befreit werden können. Anschließend sind sie jedoch noch immer in THF redispersierbar und bilden eine farblose klare Lösung.

Der Gedanke lag nahe, der Ausgangslösung eine Antimonverbindung beizufügen, um so zu ATO-Partikeln zu gelangen. Zur Standardsynthese wurden daher zunächst 10 mol% Antimon(III)-chlorid zugefügt. Die weiteren Reaktionsbedingungen wurden jedoch nicht variiert. Es entstand ein bräunlicher Niederschlag an den Gefäßinnenwänden und auch die nach der Aufarbeitung erhaltene Dispersion färbte sich bräunlich, was ein erstes Anzeichen dafür war, dass sich tatsächlich ATO-Partikel gebildet hatten (vgl. Abbildung 4.9). Die Partikeldispersionen waren sehr stabil und ließen sich über mehrere Monate hinweg lagern. Dies bildet einen Vorteil gegenüber der Synthese aus Sol-Gel-Lösungen, da diese oftmals der Hydrolyse und Kondensation unterliegen, was sie nicht lange lagerbar macht.



Abbildung 4.9: a) ATO-Nanopartikeldispersion ca. 10 wt.% in THF; b) ATO-Pulver nach Entfernen von THF bei 80 °C; c) ATO-Pulver aus b) kalziniert bei 550 °C.

Zur genaueren Charakterisierung der erhaltenen Partikel wurde ein Teil der Dispersionen bei 80 °C getrocknet. Die erhaltenen Pulver wurden bei verschiedenen Temperaturen kalziniert (s. Abbildung 4.9 b) und c)). Zum einen erfolgte dies, um den Massenanteil der gelösten Partikel an der Dispersion zu bestimmen. Dieser belief sich auf Werte um 10 wt.%. Zum anderen sollte aus den zugehörigen Röntgendiffraktogrammen bestimmt werden, ob es sich bei den Partikeln um ATO handelt oder ob ein Stoffgemisch entstanden ist. Des Weiteren konnte grob die Kristallinität der Partikel abgeschätzt werden (Abbildung 4.10).

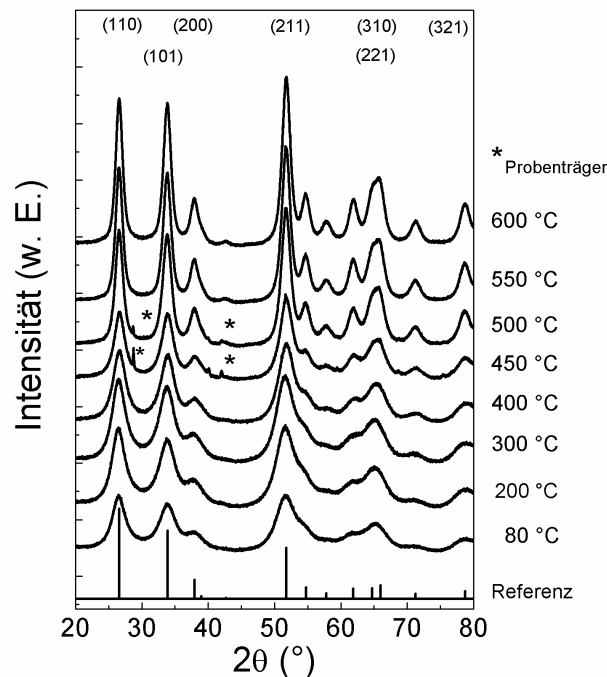


Abbildung 4.10: Diffraktogramme der ATO-Partikelpulver als Funktion der Kalzinierungstemperatur. Der Übersicht halber wurden nicht alle Signale indiziert. Sie stehen dennoch in guter Übereinstimmung mit der Referenz (JCPDS 010710652).

Die Partikel weisen bereits ein gewisses Maß an Kristallinität auf. Nach der Scherrer-Gleichung ergeben sich Kristallitgrößen von *ca.* 4 nm. Die Diffraktogramme stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für Zinndioxid.^[102] Signale für Antimonoxid sind nicht vorhanden, was darauf hindeutet, dass die Dotierung mit Antimon erfolgreich war und dieses auf Zinnplätzen sitzt. Oberhalb 450 °C erscheinen die Signale schärfer als unterhalb dieser Temperatur. Man erkennt dies besonders gut an der Entwicklung der Signale des (200)- und des (211)-Reflexes. Nach der Scherrer-Gleichung ergeben sich hier Kristallitgrößen von *ca.* 7 nm. Das deutet darauf hin, dass eine nachträgliche Kristallisation eintritt. Auch hier sei angemerkt, dass die Bestimmung der Kristallitgröße allein über die Scherrer-Gleichung nicht sehr akkurat ist. Da die Diffraktogramme aber kaum amorphe Anteile zeigen, kann die Kristallinität als relativ hoch (>> 50%) betrachtet werden, was die angegebenen Zahlenwerte für die Kristallitgröße untermauert.

Zur Untersuchung der Leitfähigkeit wurden über das Tauchbeschichtungsverfahren transparente Filme aus den Dispersionen auf Glassubstraten hergestellt. Die Transparenz betrug durchschnittlich 94% für *ca.* 190 nm dicke Filme (vgl. Abbildung 4.11). Dies ist der in dieser Arbeit höchste erzielte Wert im Vergleich aller dargestellten TCO-Materialien. Die Bestimmung der Widerstände erfolgte über die Zweipunkt-Methode. Nach dem Trocknen der Filme bei 80 °C

zeigten diese zunächst hohe Widerstände, die außerhalb des zugänglichen Messbereichs (100 M Ω) lagen. Erst nach einer Behandlung oberhalb 450 °C ließen sich Widerstände messen.

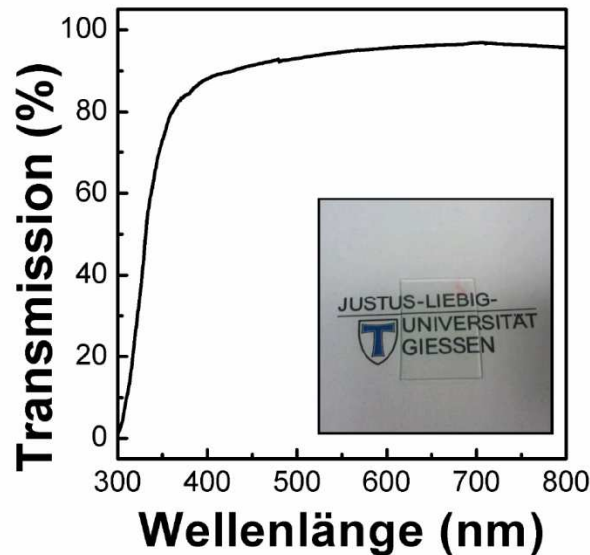


Abbildung 4.11: Transmission gemessen für einen ATO-Partikelfilm. Einschub: Foto des Films.

Dies deckt sich mit den Ergebnissen von der Röntgendiffraktometrie, die auf eine erhöhte Versinterung oberhalb 450 °C hindeutet (vgl. Abbildung 4.10). Die Versinterung führt nicht nur zu größeren Primärpartikeln, sondern auch zu einem besseren Kontakt zwischen den Kristalliten, was zu einer deutlich verbesserten Leitfähigkeit führt. Die höchsten Werte wurden nach einer Kalzinierung bei 550 °C erhalten (s. Tabelle 4.5). Anschließend wurde der Einfluss des Antimongehalts auf die Leitfähigkeit der Filme untersucht. Dazu wurden 3 mol%, 10 mol%, 15 mol% und 20 mol% Antimon zur Synthese hinzu gegeben. Nach der Kalzinierung bei 550 °C wurden diese Filme ebenfalls bezüglich ihrer Leitfähigkeit untersucht und es stellte sich heraus, dass Filme dotiert mit 10% Antimon die höchsten Leitfähigkeiten zeigten (s. Abbildung 4.12). Dies steht im Gegensatz zu den Sol-Gel-ATO-Filmen, was darauf hindeuten könnte, dass bei bereits teilkristallinen Nanopartikeln ein Entweichen von Antimon erschwert ist.

Tabelle 4.5: Entwicklung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur.

Kalzinierungstemperatur (°C)	300	400	450	500	550	600
ρ (Ωcm)	/	/	$3 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^2$

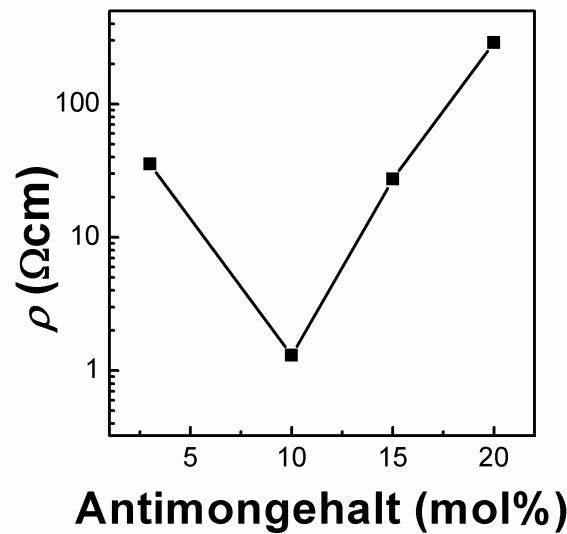


Abbildung 4.12: Einfluss des Antimongehalts der Ausgangslösung auf den spezifischen Widerstand ρ der bei 550 °C kalzinierten ATO-Partikelfilme. Die Widerstände wurden über die Zweipunkt-Methode bestimmt.

Durch XPS-Messungen sollte die chemische Zusammensetzung der Partikelfilme überprüft werden (s. Abbildung 4.13). Es wurden zwei ATO-Filme mit unterschiedlichem Dotiergrad (10% und 15%) untersucht. Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Untersuchung der elektronischen Zustände des Antimons, da es in der Oxidationsstufe III zur Ausgangslösung zugegeben wird, im ATO hingegen in Oxidationsstufe V vorliegen sollte.

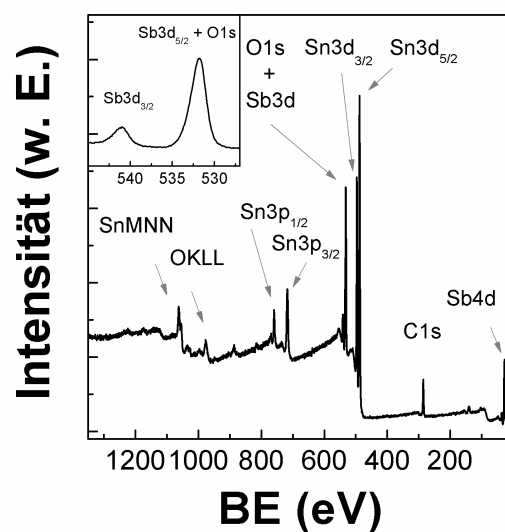


Abbildung 4.13: XPS-Spektrum eines ATO-Nanopartikelfilms. Die Bindungsenergien (BE) stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten.^[93] Einschub: Vergrößerung der Sb3d-Signale. Sb3d_{5/2} sowie O1s liegen direkt übereinander, was eine genauere Charakterisierung erschwert.

Problematischerweise überlappen bei 531 eV das O1s-Signal und das Sb3d_{5/2}-Signal, was ein Fitting bezüglich der Unterscheidung verschiedener Sauerstoff-Spezies sehr spekulativ macht.^[103–105] Aufgrund der Lage dieses Signals kann aber das Vorhandensein von Sb(III) ausgeschlossen werden, da andernfalls ein Signal bei 530 eV (für Sb3d_{5/2} in Sb₂O₃) erwartet werden müsste.^[106,93,107] Die Lage der Sn3d-Signale bei 487,0 eV (Sn3d_{5/2}) und bei 495,4 eV (Sn3d_{3/2}) stehen in guter Übereinstimmung mit Werten für Sn(IV) in SnO₂ aus der Literatur.^[93]

Auch die Zusammensetzung in tieferen Schichten wurde inspiziert (Tabelle 4.6). Ähnlich wie bereits bei den mesoporösen Sol-Gel-ITO-Filmen beschrieben, gibt es einen erhöhten Kohlenstoffanteil an der Oberfläche. In diesem Fall bleibt der Kohlenstoffgehalt jedoch auch in tieferen Schichten noch in erheblichem Maße erhalten. Dies kann nicht mehr auf eine Verunreinigung der Oberfläche zurückgeführt werden. Auch, dass noch in solch hohem Maße organische Rückstände enthalten sind, scheint unwahrscheinlich. Der Ursprung dieser großen Menge an Kohlenstoff ist bisher ungeklärt.

Die Sn/Sb-Verhältnisse entsprechen auch in tieferen Schichten ungefähr dem der Ausgangslösungen. Sie liegen allerdings alle etwas über dem berechneten Wert der Ausgangslösung, was, wie schon beim Sol-Gel-ATO erwähnt, auf eine Zinnanreicherung hindeutet. Auch hier scheinen signifikante Mengen Antimon zu entweichen. Dies geschieht höchstwahrscheinlich während des Kalzinierens. Dennoch lassen sich leitfähige Schichten erzeugen. Eine besonders erhöhte Menge an Antimon in der Ausgangslösung ist nicht erforderlich. Dies bildet einen Unterschied zu den Filmen aus dem Sol-Gel-Ansatz und deutet darauf hin, dass Antimon in teilkristallinen Nanopartikeln stabiler gebunden ist.

Tabelle 4.6: Elementverteilung in ATO-Partikelfilmen bestimmt über XPS.

Film	Sputterzeit (s)	%Sn	%Sb	%C	n _{Sn} /n _{Sb} *	n _{In} /n _{Sn} Ausg.‡	Dotierung (mol% Sb)
ATO 10	0	52,6	4,6	42,8	11,4	10,0	10
	15	76,0	6,4	17,5	11,9	10,0	10
	30	61,2	8,8	20,0	7,0	10,0	10
ATO 15	0	48,3	7,0	44,7	6,9	5,7	15
	15	45,2	5,4	49,4	8,4	5,7	15
	30	24,3	3,7	72,0	6,6	5,7	15

*: Verhältnis von Sn/Sb bestimmt über XPS.

‡: Verhältnis von Sn/Sb der jeweils verwendeten Ausgangslösung.

Wie aus Tabelle 4.5 ersichtlich ist, nimmt oberhalb von 550 °C die Leitfähigkeit der Partikelfilme wieder ab. Dies steht in Zusammenhang mit dem überaus hohen Dampfdruck von Antimon bei diesen Temperaturen. Antimon sublimiert in beträchtlichem Maße im Vakuum und

bei Temperaturen oberhalb von 400 °C.^[98] Für eine genauere Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften war es jedoch notwendig, die Partikelfilme im Vakuum mit Goldelektroden zu bedampfen. Da die Filme allerdings anschließend teilweise keine oder zumindest deutlich verringerte Leitfähigkeit zeigten, war es nicht möglich, verlässliche Impedanzmessungen an diesen Filmen durchzuführen.

Um generell einen groben Wert für die spezifische Oberfläche der Pulver zu bekommen, wurden Physisorptionsmessungen durchgeführt (s. Abbildung 4.14). Dabei wurde eine spezifische Oberfläche von *ca.* 120 m²g⁻¹ ermittelt.

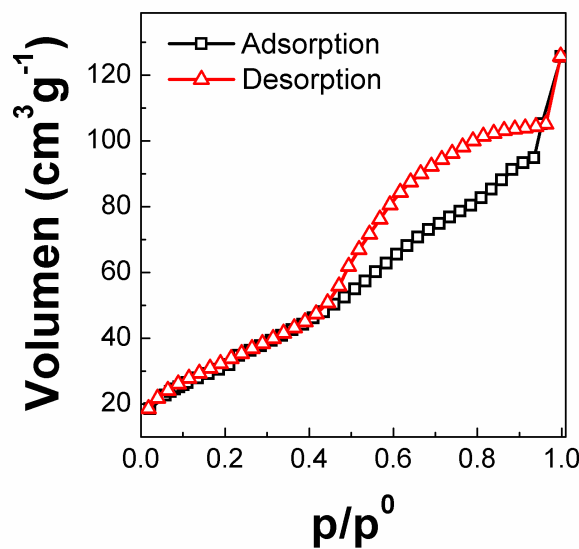


Abbildung 4.14: Stickstoff-Physisorption an ATO-Partikeln bei 77 K. Schwarz: Adsorption; rot: Desorption.

Die Sublimation des Antimons stellt einen gravierenden Nachteil für den Charakterisierungsprozess dar, da auch die thermische Nachbehandlung zu fehlerhaften und schwankenden Werten geführt haben könnte. Es kann allerdings aus den bisherigen Ergebnissen geschlossen werden, dass zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit eine weitere Versinterung der Partikel notwendig ist. Aus diesem Grund wurden Versuche unternommen, die Partikel durch UV-Bestrahlung zu versintern, wie es in der Literatur beschrieben wird.^[108,109] Es wird angenommen, dass bei der UV-Bestrahlung die organische Ligandenhülle, die die Nanopartikel umgibt, zerstört wird und die Partikel so miteinander vernetzt werden können.

Diese Methode ließ sich auch für die ATO-Partikelfilme anwenden. Tabelle 4.7 führt die erhaltenen Widerstände in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer auf. Es zeigt sich, dass bereits nach wenigen Minuten eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eintritt. Nach zwei Stunden Bestrahlung tritt jedoch keine Verbesserung mehr auf. Allerdings können durch eine UV-

Vernetzung nicht die vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeiten erreicht werden, die durch thermische Sinterung erzielt wurden. Dennoch ist diese Methode hochinteressant, da auf diese Weise leitfähige, transparente Filme bei Temperaturen unter 100 °C herstellbar sind. So sind beispielsweise auch Plastiksubstrate beschichtbar, die eine thermische Nachbehandlung nicht überstehen würden.

Tabelle 4.7: Entwicklung des elektrischen Widerstands für einen ATO-Partikelfilm von 90 nm Dicke in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer.

Bestrahlungsdauer	Widerstand
(min)	(MΩ)
0	> 100
1	45
2	40
4	35
8	35
16	30
30	25
60	20
120	20

Ein weiteres Problem stellt allerdings die Templatierung der ATO-Partikel dar. Da diese in THF dispergiert sind, sollte man eine hervorragende Verträglichkeit mit den PIB-PEO-Templaten erwarten, welche allesamt gute Löslichkeit in diesem Lösungsmittel aufweisen. Außerdem sind die Partikel mit einer Größe von wenigen Nanometern ähnlich im Ausmaß wie die von PIB-PEO-Templaten generierten Mizellen, was ebenfalls eine wichtige Voraussetzung für eine erfolgreiche Templatierung ist. Gleichwohl zeigte sich, dass sich beim Hinzufügen von Polymeren ein Niederschlag bildet, der nicht mehr in Lösung gebracht werden kann. Mesoporöse ATO-Filme waren daher über diesen Ansatz nicht erzeugbar.

Inzwischen gibt es aber eine Weiterentwicklung dieser Methode, die andere Template verwendet und gleichzeitig von der UV-Vernetzung dahingehend profitiert, als dass nicht nur die Partikel vernetzt werden, sondern gleichzeitig das Templat zersetzt wird (laufende Arbeiten in der AG Smarsly von Matthias Böhm und Michael Schröder). Des Weiteren sind damit leitfähige Schichten ohne einen Prozessschritt bei erhöhten Temperaturen erhältlich, was das Entweichen von Antimon unterbindet. Dieses Verfahren ist jedoch Inhalt einer anderen Arbeit und soll an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden.

4.3 Elektrosponnen von TCO-Fasern

Das Verspinnen von Polymerlösungen mit anorganischen Additiven stellt eine weitere Möglichkeit der Mesostrukturierung dar. Man erhält Fasern mit Durchmessern von wenigen 10 bis einigen 100 nm. Die Tatsache, dass durch diese einfache Methode Materialien mit vergleichsweise hoher spezifischer Oberfläche hergestellt werden können, macht das Elektrosponnen attraktiv für Anwendungen in der Katalyse oder Filtrationstechnik.^[110]

Wendet man diese Methode auf TCOs an, erhält man Nanofasern, die nicht mehr transparent sind. Damit geht eine wesentliche Eigenschaft der TCOs verloren. Nichtsdestotrotz ist es eine simple Methode, elektrisch leitfähige Nanodrähte im Submikrometerbereich herzustellen, die andernfalls nur über eine anschließende Reduktion zu Metallfasern zugänglich wären.^[111] Außerdem gibt es Ansätze, elektrogesponnene TCO-Fasern in Polymerfilme einzubetten und dadurch transparente, antistatische Filme zu erhalten.^[112]

4.3.1 ITO-Fasern

Die Darstellung von elektrogesponnenen ITO-Fasern ging zunächst von der gleichen Lösungszusammensetzung aus, die für die Herstellung mesoporöser ITO-Filme verwendet wurde. Es wurde Polyvinylpyrrolidon als Spinnpolymer hinzu gegeben. Als grobe Faustregel hat sich für die Herstellung anorganischer Fasern ein Verhältnis von Anorganik (Vorläuferverbindungen) zu Spinnpolymer von 1:1 mit einem Anorganik-Gehalt von mindestens 5 wt.% als passend erwiesen. Andernfalls bilden sich keine durchgängigen, homogenen anorganischen Fasern, oder die Lösung geliert bzw. es bildet sich ein Niederschlag. Nach einigen Versuchen zeigte sich jedoch, dass zwar Fasern erhalten wurden, diese sich aber nicht homogen auf dem Kollektor abschieden (*Bead*-Bildung, variierende Faserdurchmesser). Dies wurde auf ein zu schnelles Verdampfen der Lösungsmittel zurückgeführt. Um dem vorzubeugen, wurde in anschließenden Versuchen DMF als Lösungsmittel an Stelle von Aceton verwendet. Ähnlich wie das 1-Methoxyethanol, welches bei der Herstellung mesoporöser Filme zum Einsatz kam, hat DMF einen deutlich niedrigeren Dampfdruck als die anderen Lösungsmittel. Durch das langsamere Verdampfen konnten daher homogene Hybridfasern mit Durchmessern von 200-400 nm hergestellt werden (s. Abbildung 4.15 a)). Zur Bildung von leitfähigen Nanofasern mussten die erhaltenen Fasermatten kalziniert werden. Dabei wurde das Spinnpolymer verbrannt und es entstanden TCO-Fasern mit Durchmessern von ca. 100-200 nm (s. Abbildung 4.15 b)). Generell wurde eine Volumenkontraktion von ca. 40% nach dem Kalzinieren festgestellt. Der spezifische Widerstand wurde mit einer angenommenen Schichtdicke von

200 nm auf *ca.* 0,02 Ωcm bestimmt. Die Zweipunkt-Messungen waren allerdings äußerst schwierig, da die ITO-Fasermatten sehr brüchig und nur schwer handhabbar waren.

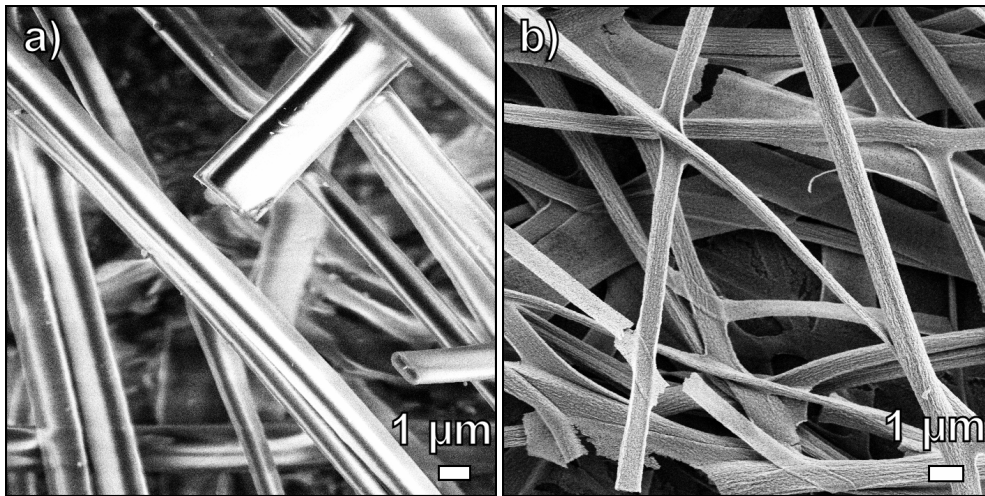


Abbildung 4.15: REM-Bilder a) unkalzinierter und b) kalzinierter ITO-Fasern hergestellt über Elektrosinnen.

Wie man ebenfalls erkennen kann, bilden sich zwischen den Fasern große, gut zugängliche Hohlräume und die Fasern an sich sind teilweise sehr rau. Welchen Einfluss diese Struktur auf die spezifische Oberfläche hat, wurde mit Stickstoff-Physisorptionsmessungen untersucht (s. Abbildung 4.16). Es zeigte sich, dass die Fasern eine spezifische Oberfläche von *ca.* 67 m^2g^{-1} aufwiesen. Dieser Wert ist deutlich geringer als der der mesoporösen Filme, aber es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich beim Elektrosinnen um einen relativ einfachen Versuchsaufbau handelt, der mit simplen Methoden zu mesostrukturierten Materialien führt.

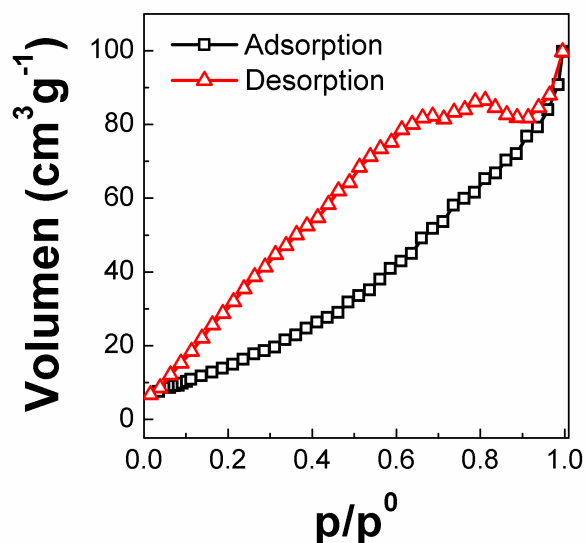


Abbildung 4.16: Stickstoff-Physisorption an ITO-Fasern bei 77 K. Schwarz: Adsorption; rot: Desorption.

Die Chemie hinter dem Elektrosponnen ist jedoch vielseitig. So wurden teilweise auch Hohlfasern erhalten, was auf einen Entmischungsprozess durch unterschiedlich schnell verdampfende Lösungsmittel hindeutet (vgl. Abbildung 4.17).^[113,114] Diese hoch interessanten Fasern zeigten jedoch keine gute Reproduzierbarkeit. Daher sollten auf diesem Gebiet noch weitere Nachforschungen betrieben werden.

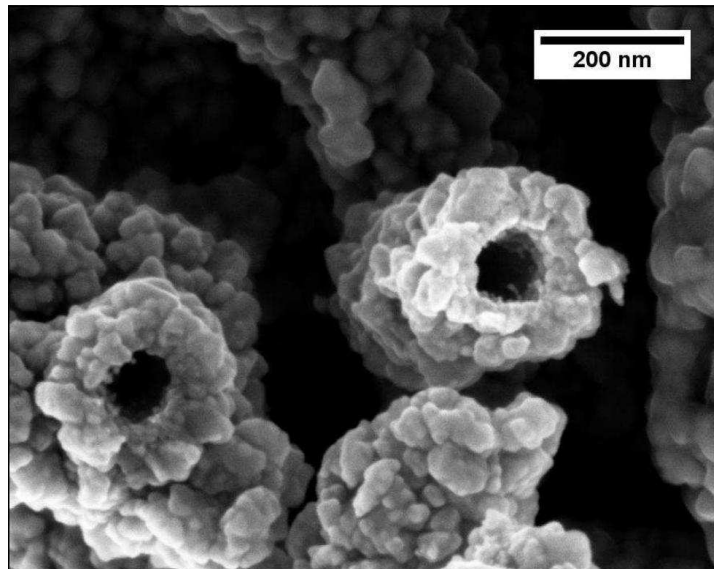


Abbildung 4.17: REM-Aufnahme von elektrogesponnenen ITO-Hohlfasern nach dem Kalzinieren.

Ein Problem bei der Prozessierung der Fasern war die Haftung auf Substraten. Um weitere Experimente durchzuführen, sollten die Fasermatten auf Glassubstraten abgeschieden werden. Nach dem Kalzinieren waren die Fasern jedoch zu brüchig, um weiter verarbeitet zu werden. Daher wurde der Versuch unternommen, die Fasern direkt auf Glassubstrate zu spinnen. Es konnten auch homogene Faserfilme hergestellt werden. Diese platzen jedoch aufgrund der großen mechanischen Belastung beim Kalzinieren ab. Das gleiche Problem trat auch bei elektrogesponnenen ATO-Fasern auf (vgl. Abschnitt 4.3.2). Für diese konnte als Lösung jedoch gefunden werden, dass ein dünner Polyvinylpyrrolidon-Film zwischen Substrat und Fasermatte die mechanische Belastung bei Temperaturbehandlung deutlich reduzieren kann. Diese Methode wurde daher auch für die ITO Fasern angewendet, zeigte jedoch keinen positiven Einfluss. Die Fasermatten schrumpften noch immer so stark, dass sie nur an einzelnen Punkten mit dem Substrat kontaktiert waren. So ließen sich keine homogenen Faserfilme herstellen. Hier müssen zunächst noch deutliche Fortschritte hinsichtlich der Prozessierbarkeit erzielt werden.

4.3.2 ATO-Fasern

Mesostrukturierte ATO-Nanofasern könnten als leistungsfähige Materialien für die Lithium-Interkalation interessant sein, da sie intrinsisch eine relativ große Oberfläche besitzen, wohingegen mesoporöse ATO-Materialien mit den gewünschten Eigenschaften schwer zugänglich erscheinen (vgl. 4.1.2 und 4.2.2).^[58]

Die Herstellung der Lösungen für das Elektrosponnen erfolgte über einen Sol-Gel-Ansatz und wurde in dieser Form zum ersten Mal von Ostermann *et al.* beschrieben.^[112] Diese Lösung wurde mit Polyvinylpyrrolidon im Verhältnis ATO zu Polymer von 1:1 hergestellt und auf Glassubstrate gesponnen. In Abbildung 4.18 a) erkennt man links eine ATO-Fasermatte, wie sie direkt nach dem Elektrosponnen erhalten werden kann. Rechts ist eine Fasermatte nach dem Kalzinieren bei 500 °C dargestellt. Während der Temperaturbehandlung schrumpfen die Fasermatten um *ca.* 30 – 40%. Dies führt oftmals zum Abplatzen und Reißen der Fasermatten. Sie zeigen, ähnlich wie die ITO-Fasern, einen spezifischen Widerstand von *ca.* 0,02 Ωcm und liegen damit *ca.* eine Größenordnung unter den Sol-Gel-ITO-Filmen.

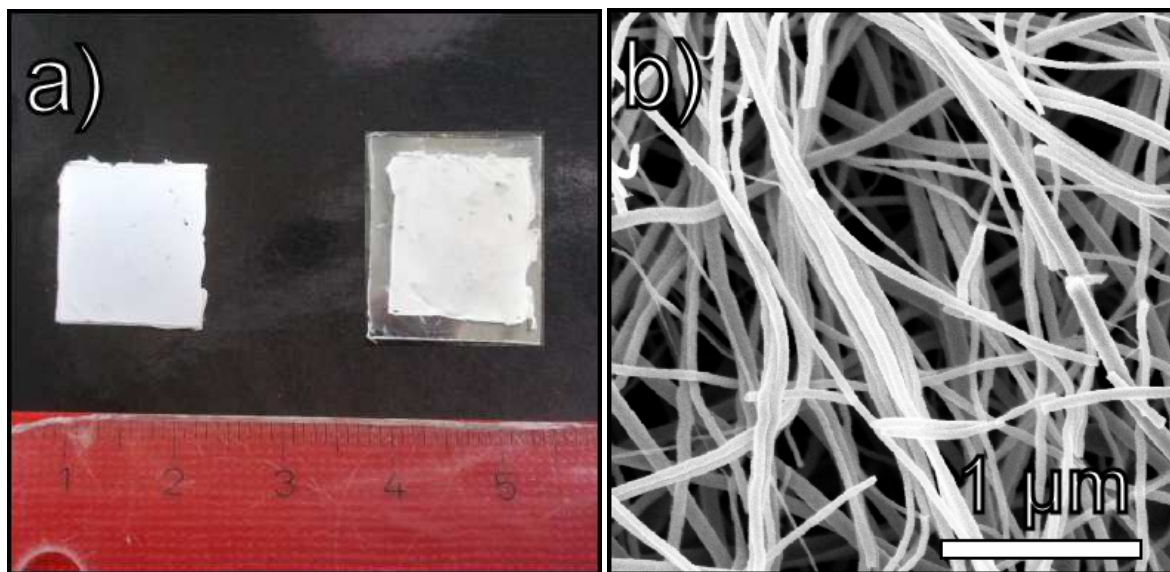


Abbildung 4.18: a) Fotografie einer unkalzinierten (links) und einer kalzinierten (rechts) ATO-Fasermatte auf einem Glassubstrat. b) REM-Aufnahme kalzinierteter ATO-Fasern mit einem Durchmesser von *ca.* 100 nm.

Die Haftung der ATO-Fasern kann deutlich verbessert werden, wenn zwischen Substrat und Fasermatte ein dünner Polymerfilm eingeführt wird. Dazu wurden die Substrate vor dem Spinnprozess in einer 1%-igen Lösung von Polyvinylpyrrolidon tauchbeschichtet. Dickere Polymerfilme sorgten wiederum für abgerissene Fasermatten. Anschließend wurden diese Substrate besponnen. Nach dem Kalzinieren konnten homogene, glatte Fasermatten erhalten werden. Allerdings war diese Methode nur für geringe versponnene Volumina von 0,1 – 0,2 mL

erfolgreich. Bei größeren Mengen waren die Fasermatten offenbar zu dick und damit zu großen mechanischen Belastungen beim Kalzinieren ausgesetzt.

Die Widerstände dieser Fasermatten korrelierten allerdings ebenfalls mit der Menge an versponnener Lösung. Je mehr abgeschieden wurde, desto besser war die Leitfähigkeit (s. Abbildung 4.19). Dabei sei angemerkt, dass hier lediglich die unkorrigierten Widerstände aus Zweipunkt-Messungen dargestellt sind, da sich ein spezifischer Widerstand nur über die Dicke der Fasermatten ableiten lässt. Diese Größe ist bei solch dünnen Matten jedoch schwer zugänglich und kann bestenfalls abgeschätzt werden. Nichtsdestotrotz lässt sich ein deutlicher Trend erkennen. Für die Fasermatte aus Abbildung 4.19 lässt sich mit einer angenommenen Schichtdicke von *ca.* 200 nm ein spezifischer Widerstand von 0,02 Ωcm errechnen. Dies zeigt, dass die Fasern *ca.* 1 Größenordnung besser leitfähig sind, als mesoporöse ITO-Filme aus dem Sol-Gel-Ansatz (vgl. Abschnitt 4.1.1).

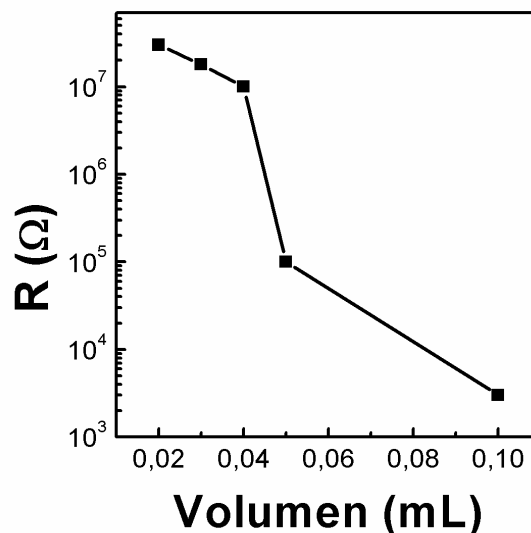


Abbildung 4.19: Widerstand der ATO-Fasermatten in Abhängigkeit der versponnenen Volumina.

Abbildung 4.20 zeigt eine typische Isotherme für die Stickstoff-Physisorption an ATO-Fasern. Die schmale Hysterese deutet auf das Vorhandensein von Mesoporen hin. Nach der BET-Methode konnte eine spezifische Oberfläche der Fasern auf $128 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ bestimmt werden. Damit weisen die ATO-Fasern eine fast doppelt so große spezifische Oberfläche auf wie die ITO-Fasern.

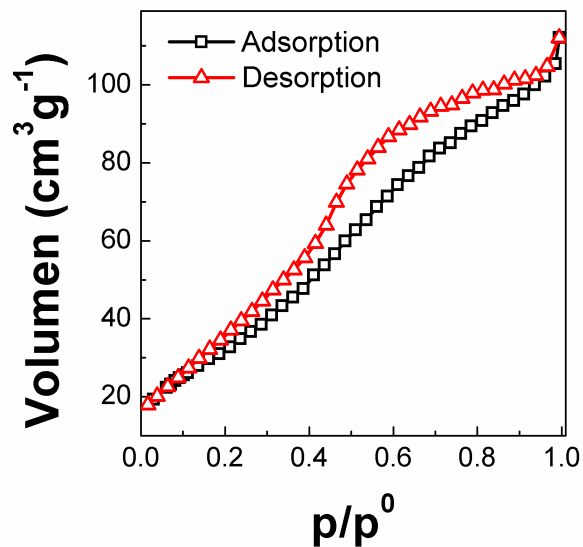


Abbildung 4.20: Stickstoff-Physisorption bei 77 K. Schwarz: Adsorption; rot: Desorption.

Experimente mit diesen Filmen als Elektrodenmaterialien wurden durchgeführt, doch es zeigte sich, dass die Haftung an den Substraten zu schwach war und die Fasern sich ablösten. Ähnlich wie bei den ITO-Fasern sind hier noch deutliche Verbesserungen erforderlich.

4.4 Zusammenfassung der Materialsynthese und -analytik

Elektrogesponnene TCO-Fasern bieten sehr gute Leitfähigkeiten, verlieren mit der Transparenz aber eine wesentliche Eigenschaft von TCO-Materialien. Die Prozessierung der Fasern ist diffizil, da die erhaltenen Fasermatten beim Kalzinieren einer Volumenkontraktion von *ca.* 40% ausgesetzt sind und sehr spröde werden. Es existieren Möglichkeiten zu transparenten Faserfilmen eingebettet in eine Polymermatrix zu gelangen, jedoch ist dies mit einer deutlichen Verschlechterung des Widerstands um mehrere Größenordnungen verbunden.

TCO-Partikel haben als nanoskalige Bausteine ideale Vorraussetzungen, um in einem EISA-Prozess Anwendung zu finden. Es gestaltet sich jedoch als schwierig, eine hinreichende Verträglichkeit der Partikeldispersionen und hinzuzufügender Template zu gewährleisten. Auch sind nicht alle TCO-Materialien als kleine, gut dispergierte Nanopartikel verfügbar.

Mesoporöse TCO-Filme hergestellt über einen Sol-Gel-Prozess bieten die beste Kontrolle über die erwünschte Mesostruktur. Die ITO-Filme heben sich jedoch nochmals deutlich ab, da sie im Gegensatz zu ATO-Filmen sehr gute Leitfähigkeiten bei ebenfalls hoher Transparenz zeigen. Sie verfügen über die vielversprechensten Eigenschaften hinsichtlich potentieller Anwendungen und können mit verschiedenen Porengrößen in guter Reproduzierbarkeit als homogene Filme hergestellt werden.

Die Verwendung der neuartigen Template der PIB-PEO-Familie für diese Materialien war nicht nur erfolgreich, sondern sorgte gar nach dem Kalzinieren für Filme mit hoher chemischer und mechanischer Stabilität. Die unterschiedlichen Porengrößen führen zu unterschiedlich dicken Porenwänden. Dies hat Konsequenzen für die elektrischen Eigenschaften, welche im nächsten Kapitel ausführlicher diskutiert werden.

Einige Eigenschaften der hergestellten Materialien werden in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Zusammenfassung einiger physikalischer Eigenschaften und Potential der hergestellten TCO-Materialien.

Material	ρ (Ωcm)	Schichtdicke (nm)	Transparenz [‡] (%)	Spezifische Oberfläche*	Potential als Elektrodenmaterial
ITO Sol-Gel	0,1	125	86	140-254 m^2cm^{-3}	gut
ATO Sol-Gel	66	100	91	/	schlecht
ITO Partikel	/	/	/	/	schlecht
ATO Partikel	1,3	95	94	<123 $\text{m}^2\text{g}^{-1\dagger}$	mäßig
ITO Fasern	0,02	(200)**	0	67 m^2g^{-1}	mäßig
ATO Fasern	0,02	(200)**	0	128 m^2g^{-1}	mäßig

*: Angaben in m^2cm^{-3} für Filme gemessen mit Krypton bei 87,4 K, Angaben in m^2g^{-1} für Pulver bzw. Fasern gemessen mit Stickstoff bei 77 K.

†: Messung an Pulver durchgeführt. Filme der Partikel haben maximal diese spezifische Oberfläche. Sie sollte jedoch deutlich geringer sein. Messungen mit Krypton bei 87,4 K wurden nicht durchgeführt.

‡: Die Lichtabsorption wurde an doppelseitig beschichteten Glassubstraten ermittelt. Daher ist für die Betrachtung der Transparenz die Schichtdicke zu verdoppeln.

** : angenommene Schichtdicke. Genaue Messungen waren mit Profilometrie nicht durchführbar.

5 Einfluss der Mesostruktur auf die elektrischen Eigenschaften

Ziel dieses Kapitels ist die genaue Untersuchung der elektrischen Eigenschaften zweier identischer Materialien, die sich lediglich in ihrer Porengröße unterscheiden. Ein solcher Ansatz ist noch nicht durchgeführt worden, da es bisher keine zugänglichen, leitfähigen Materialien mit definiert einstellbarer Mesoporosität gab. In Abschnitt 4.1.1 wurde die Synthese von ITO-Filmen mit unterschiedlichen Porengrößen ausgehend von molekularen Vorläuferverbindungen dargestellt. Die ausführliche Strukturanalyse führte zu dem Ergebnis, dass sich die beiden mesoporösen Systeme lediglich in ihrer Porengröße unterscheiden. Damit stellen sie hervorragende Kandidaten für eine Untersuchung des Einflusses der Mesostruktur auf die elektrische Leitfähigkeit dar.

Durch eine Behandlung des Materials unter stark reduziertem Sauerstoffpartialdruck kann die elektrische Leitfähigkeit gravierend verbessert werden. Aus der Literatur sind für ITO-Schichten Erhöhungen der Leitfähigkeit um mehr als zwei Größenordnungen beschrieben.^[115,116] In einem weiteren Experiment sollten daher die polykristallinen ITO-Filme dieser Arbeit unter verschiedenen Atmosphären untersucht werden, um vergleichen zu können, wie effektiv mesostrukturierte Filme von dieser Nachbehandlung profitieren können.

5.1 Elektrische Leitfähigkeit

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 erwähnt, ist die Leitfähigkeit des ITOs stark von der Konzentration an Sauerstoffleerstellen abhängig. Durch eine reduktive Behandlung bei erhöhter Temperatur kann die Zahl der Sauerstoffleerstellen erhöht werden, was sich positiv auf die elektrische Leitfähigkeit auswirkt.

Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Mesostruktur einen Einfluss auf diesen Prozess hat. Daher wurden an Hand von P3-templatierten ITO-Filmen verschiedene Studien durchgeführt. So wurde untersucht, ob die reduktive Behandlung der Filme zu einer erhöhten Zahl an Sauerstoffleerstellen führt. Außerdem konnte die Abhängigkeit dieses Prozesses von der Temperatur betrachtet werden. Im letzten Teil dieses Kapitels werden die Leitfähigkeiten, Ladungsträgerkonzentrationen und -mobilitäten untemplatierter und templatierter Systeme verglichen.

5.1.1 Entwicklung der Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen

Die elektrischen Eigenschaften der ITO-Filme wurden durch elektrische Impedanzmessungen untersucht. Dabei spielte die Gasatmosphäre eine entscheidende Rolle. Ein Schema der verwendeten Apparatur zur Kontrolle der Gasatmosphäre bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Zur Erhöhung der Zahl der Sauerstofffehlstellen wurden P3-templatierte ITO-Filme bei verschiedenen Temperaturen unter reduzierender Atmosphäre behandelt. Durch Verwendung eines N_2/H_2 -Gemischs (95:5), auch als Formiergas bezeichnet, kann der Sauerstoffpartialdruck auf *ca.* 10^{-20} bar erniedrigt werden.^[29] Dies führt zum Entfernen von Sauerstoff aus dem Kristallgitter (vgl. Kapitel 2.1.3). Mit dem gezeigten Setup konnte die Änderung des Widerstands während dieses Prozesses *in-situ* verfolgt werden (s. Abbildung 5.2). Bei 300 °C ließ sich auf diese Weise für einen 200 nm dicken ITO-Film eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit um über eine Größenordnung von 20 k Ω auf 900 Ω erzielen. Durch Einstellen eines Luftstromes wurde der Widerstand auf seinen Ausgangswert zurückgesetzt. Bei erneutem Anlegen eines Formiergasstromes sank der Widerstand erneut um 1,5 Größenordnungen. Die Änderung des Widerstandes ist reversibel und ließ sich bei derselben Probe mehrmals ohne sichtliche Veränderung „schalten“. Der Schaltvorgang dauert dabei *ca.* 30 min.

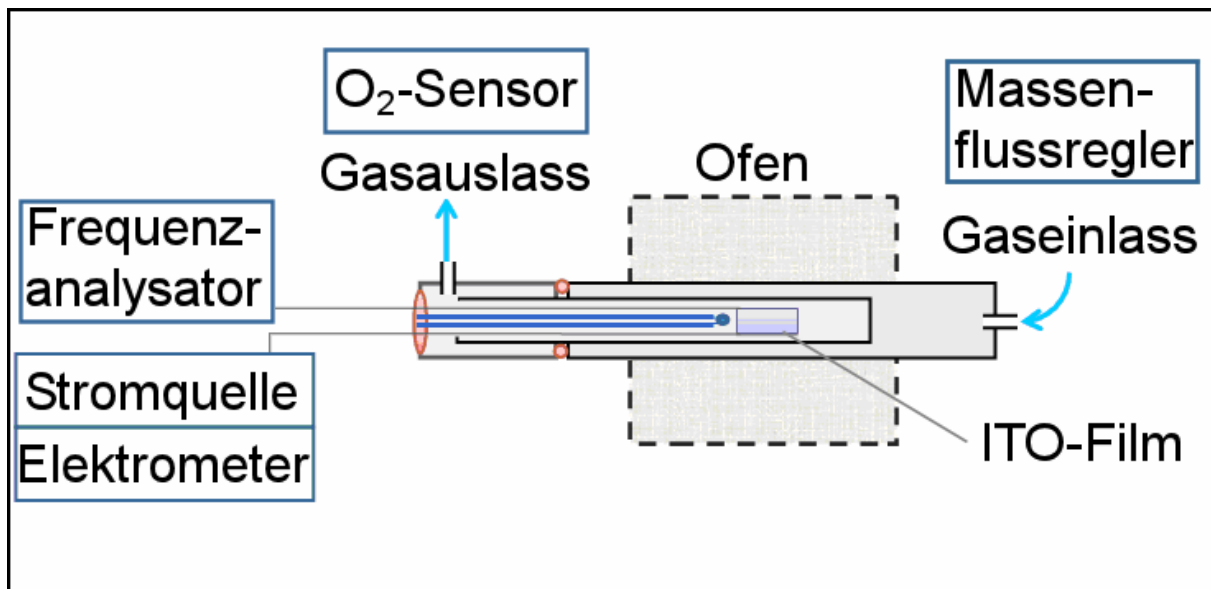


Abbildung 5.1: Schema der Apparatur zur Messung der elektrischen Widerstände und Impedanzen bei variierender Temperatur und Atmosphäre. Im Inneren des Röhrenofens befindet sich ein kontaktierter ITO-Film, der mit verschiedenen Gasen und Gasgemischen beschickt werden kann. Am Gasauslass ist ein Sauerstoffsensor auf ZrO_2 -Basis angeschlossen, um den Sauerstoffpartialdruck zu überprüfen.

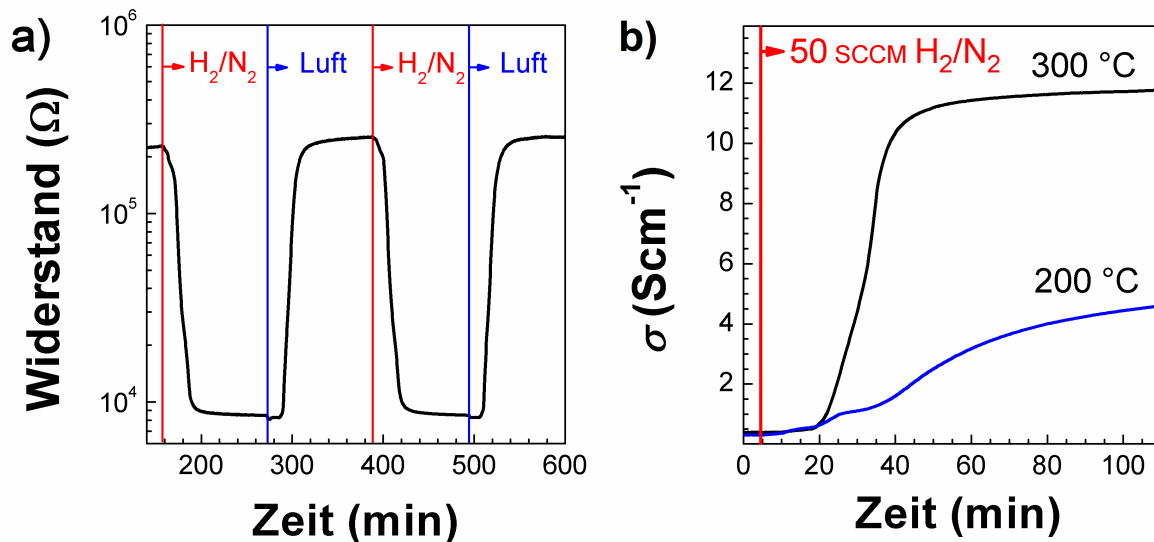


Abbildung 5.2: Einfluss der unterschiedlichen Atmosphären (H_2/N_2 50 sccm und Luft 100 sccm) auf den Widerstand eines P3-templatierten ITO-Films. a) Alternierende Behandlung mit H_2/N_2 und Luft; b) Änderung der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen.

Um den Einfluss der Temperatur auf den Schaltprozess zu untersuchen, wurden Messungen bei 200 °C und 300 °C durchgeführt. Es zeigt sich, dass bei geringerer Temperatur der Schaltprozess nicht nur deutlich langsamer abläuft, sondern auch die Änderung des Widerstands wesentlich geringer ist (s. Abbildung 5.2). Dies bestätigt die Aussage, dass der Ausbau von Sauerstoff bei höheren Temperaturen erleichtert abläuft. Die maximale erreichte Leitfähigkeit für einen P3-templatierten Film bei 300 °C betrug 12 S cm^{-1} (also $0,08 \Omega \text{ cm}$) und lag damit noch unter dem bei Raumtemperatur erzielten Wert ($0,4 \Omega \text{ cm}$).

Das Abkühlen der Probe ist jedoch ebenfalls ein entscheidender Prozess. Dies wurde zunächst durch Impedanzmessungen untersucht. In Abbildung 5.3 sind einige Nyqvist-Auflagen für einen P3-templatierten ITO-Film bei verschiedenen Temperaturen gezeigt. Der Gesamtwiderstand der Probe kann jeweils am Schnittpunkt des Halbkreises mit der x-Achse abgelesen werden. Es sei dabei erwähnt, dass für dieses Experiment ein dünnerer ITO-Film (ca. 120 nm) verwendet wurde als für das oben beschriebene Experiment. Auch sind hier zunächst nur die gemessenen, nicht auf Schichtdicke normierten Widerstände angegeben. Ein Trend lässt sich dennoch deutlich ablesen. Normalerweise können bis zu drei aufeinander folgende Halbkreise in der Nyqvist-Auflage beobachtet werden. Diese beschreiben die unterschiedlichen strukturellen Beiträge zur Leitfähigkeit (Korngröße, Korngrenzen, Elektrode). Für nanokristalline Materialien wird jedoch oftmals nur ein Halbkreis beobachtet, solange kein wesentlicher Einfluss des Elektrodenmaterials besteht.^[117] Begründet wird dies mit der Annahme, dass bei kleinen Kristalliten die Korngrenzen in Richtung des Stromflusses eine markante Auswirkung auf die Leitfähigkeit haben.^[118] Diese kann in makrokristallinen Systemen

vernachlässigt werden. So steigt der Beitrag zur Impedanz stark an während die anderen Beiträge konstant bleiben.

Es ist zu erkennen, dass der minimale Widerstand von 20 k Ω der Probe (blauer Halbkreis) bei 300 °C unter reduzierender Atmosphäre erreicht wird. Kühlt dieser Film auf Raumtemperatur ab, steigt der Widerstand auf ca. 300 k Ω . Im Weiteren wurde daher das Abkühlverhalten genauer betrachtet.

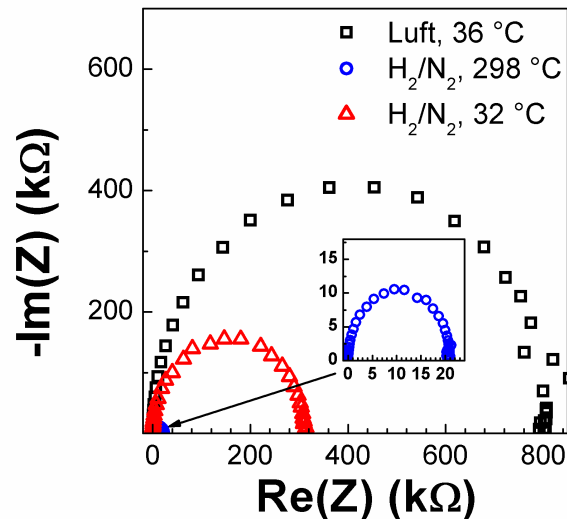


Abbildung 5.3: Nyquist-Auftragungen für einen P3-templatierten ITO-Film. Die Halbkreise repräsentieren die Impedanz vor reduktiver Behandlung (schwarz), während der Behandlung (blau) und nach dem Abkühlen unter H₂/N₂ (rot).

Abbildung 5.4 zeigt den Einfluss der Kühlung der reduzierten Filme auf die Leitfähigkeit. Wird der Film nach der Behandlung bei 300 °C sofort aus dem Ofen herausgeholt, kühlt er zwar innerhalb von ca. 30 s ab, kann aber währenddessen ebenfalls schnell Sauerstoff aus der Luft einlagern. Aus diesem Grund steigt der Widerstand deutlich an und erreicht einen Wert von 1,1 M Ω . Wird das Kühlen desselben Films jedoch unter reduzierender Atmosphäre durchgeführt, konnte ein geringerer Widerstand von 310 k Ω erreicht werden. Dieser Prozess ist allerdings zeitaufwändiger und dauert ca. 3 h. Während dieser Zeit haben die Sauerstoffleerstellen Zeit, sich umzulagern und es kann auch wieder Sauerstoff aus der Atmosphäre eingelagert werden. Dies entspricht der Rückreaktion von Gleichung 2.2. Da dieser Prozess jedoch kinetisch gehemmt ist, wäre es vorteilhaft, wenn man die Probe schnellstmöglich unter reduzierender Atmosphäre abkühlen könnte, um die bestmögliche Leitfähigkeit „einzufrieren“. Beispielsweise wäre dies durch direktes Überführen des Films vom Ofen in ein gekühltes Gefäß möglich. Ein solcher Aufbau stand jedoch nicht zur Verfügung.

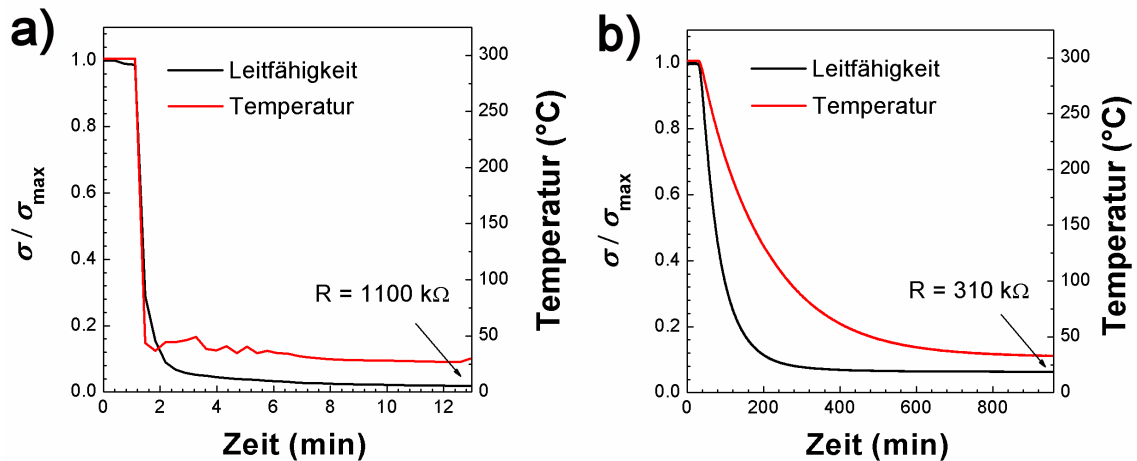
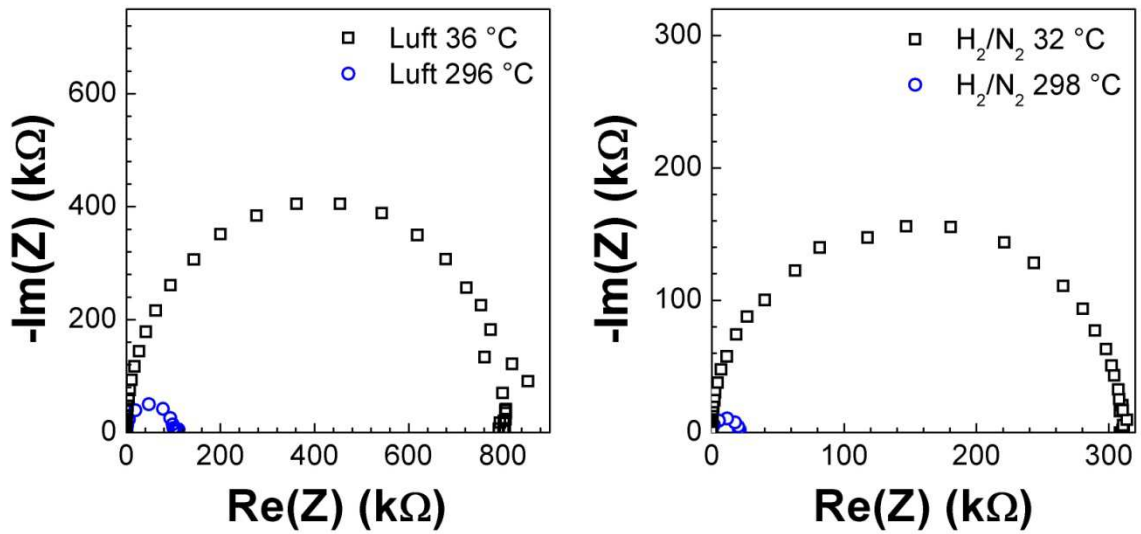


Abbildung 5.4: Abkühlen eines reduktiv behandelten ITO-Films a) schnell an Luft und b) langsam im Ofen unter H_2/N_2 -Atmosphäre.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der ITO-Filme generell als schwierig erwies. Gerade an diesem Punkt wird auffällig, wie unterschiedlich die untersuchten Proben zueinander sein können. Aufgrund minimaler Ungenauigkeiten beim Einwiegen der Vorläuferverbindungen (Einfluss auf In/Sn-Verhältnis) und der Lösungsmittel (Einfluss auf Schichtdicke und Verdampfungsverhalten) besitzen die Filme unterschiedlicher Ansätze auch meist unterschiedliche elektrische Eigenschaften. Dies wird in Abbildung 5.5 deutlich.

Es wurden zwei mesoporöse ITO-Filme aus unterschiedlichen Ansätzen untersucht. Film 1 hatte ca. 8% Sn nach der Einwaage, Film 2 ca. 10%. Daraus resultiert, dass Film 2 mit 350 kΩ bereits bei Raumtemperatur einen geringeren Widerstand aufweist als Film 1 (800 kΩ). Durch Erhöhung der Temperatur sinken die Widerstände unter Normalatmosphäre, da durch die erhöhte thermische Energie mehr Ladungsträger die Bandlücke überwinden können. Unter Formiergas-Atmosphäre sinken die Widerstände in beiden Fällen auf ca. 2,5% des Ausgangswerts, unabhängig vom Zinngehalt (~ 20 kΩ für Film 1 und ~ 8 kΩ für Film 2, Abbildung 5.5). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur steigen die Widerstände wieder an, bleiben jedoch unter dem ursprünglichen Wert zu Beginn. Dieses Beispiel zeigt, dass Filme aus unterschiedlichen Ansätzen zwar unterschiedliche elektrische Eigenschaften aufweisen, aber der Effekt der Reduktion in beiden Fällen zu einer vergleichbaren Verbesserung der Leitfähigkeit führt. Diese scheint im Falle des höheren Zinngehalts nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur besser konservierbar zu sein. Dies deutet darauf hin, dass beim Wiedereinbau von Sauerstoff mehr $(2Sn_{in}^{\bullet}O_i^{//})^{\times}$ -Spezies gebildet und damit weniger Sauerstofffehlstellen ausgelöscht werden. Damit werden die Annahmen von Frank *et al.* bestätigt.^[28,29]

Film 1



Film 2

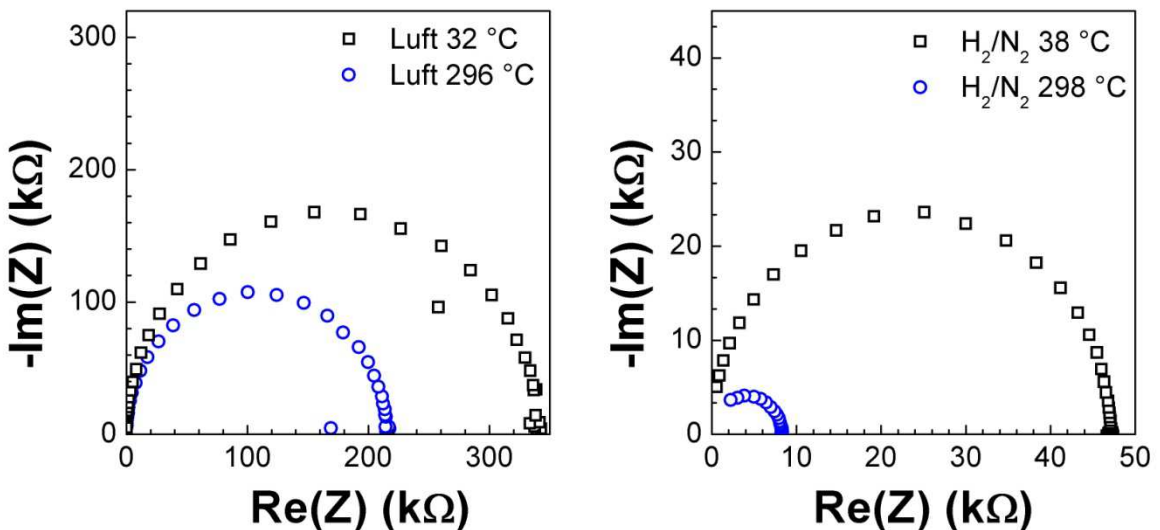


Abbildung 5.5: Impedanzspektren vor (links) und nach (rechts) reduktiver Behandlung für zwei mesoporöse ITO-Filme aus unterschiedlichen Ansätzen. Film 1: ca. 8% Sn; Film 2: ca. 10% Sn.

5.1.2 Bestimmung der Dichte und Mobilität der Ladungsträger

Bringt man einen stromdurchflossenen Leiter in ein Magnetfeld, werden die Ladungsträger entsprechend der auf sie wirkenden Lorentzkraft F_{mag} abgelenkt. Dieser Prozess wird als Hall-Effekt bezeichnet. In einem Leiter bewegen sich positive und negative Ladungsträger in entgegengesetzter Richtung, sie werden jedoch durch die Lorentzkraft in die gleiche Richtung abgelenkt. Daraus resultiert eine Ladungstrennung und damit ein elektrisches Feld, dessen Kraft F_{el} der Lorentzkraft entgegengerichtet ist. Wenn sich beide Kräfte kompensieren, findet keine Ladungstrennung mehr statt. In diesem Fall gilt^[119]:

$$F_{mag} = -F_{el} \quad \text{Gleichung 5.1}$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$E \cdot b = v_d \cdot b \cdot B = U_H \quad \text{Gleichung 5.2}$$

E: elektrisches Feld, b: Breite des durchflossenen Leiters, v_d : mittlere Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger, B: Magnetfeld, U_H : Hall-Spannung.

Je mehr Ladungen durch den Leiter fließen, desto mehr Ladungstrennung findet statt. Die Hall-Spannung steigt. Sie verhält sich proportional zur Ladungsträgerdichte n .

$$U_H \propto nq \Rightarrow \frac{U_H}{nq} = k_H \quad \text{Gleichung 5.3}$$

k_H : Hall-Konstante.

Die Hall-Konstante verknüpft Leitfähigkeit σ und Ladungsträgermobilität μ miteinander.

$$\mu = k_H \cdot \sigma \quad \text{Gleichung 5.4}$$

Durch Messung des elektrischen Widerstands und des Hall-Effekts sind somit Dichte und Mobilität der Ladungsträger zugänglich. Für dünne Filme werden solche Messungen oftmals nach der Van-der-Pauw-Methode durchgeführt. Dabei wird eine leitfähige homogene Schicht am Rand mit vier Elektroden (A, B, C, D) kontaktiert. Man zieht einen Strom (z. B. A-B) und misst den Spannungsabfall an den anderen beiden Elektroden (C-D). Dies wird ebenfalls für alle anderen Kombinationen benachbarter Elektroden zyklisch durchgeführt (B-C, A-D, etc.). Aus diesen Messungen kann der spezifische Widerstand ρ der Probe ermittelt werden gemäß:^[120]

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} R_{AB,CD} \quad \text{Gleichung 5.5}$$

d: Schichtdicke der Probe.

Zur Bestimmung der Hallkonstante k_H wird nun der Strom über die Kontakte A und C eingespeist und der Widerstand $R_{AC,BD}$ gemessen. Beim Anlegen eines homogenen Magnetfeldes senkrecht zur Schicht verändert sich der Widerstand um einen geringen Betrag Δ . Die Hallkonstante ergibt sich dann nach:

$$k_H = \frac{d}{B} \cdot \Delta$$

Gleichung 5.6

Tabelle 5.1 fasst die Daten für die untersuchten templatierten Sol-Gel-ITO-Filme zusammen. Es wird ersichtlich, dass die Ladungsträgerdichte beider Systeme ähnlich ist, die Mobilität jedoch im Falle P20-templatierte Filme einen höheren Wert annimmt. Die daraus resultierende erhöhte Leitfähigkeit kann daher wiederum auf den größeren Leitungsquerschnitt zurückgeführt werden, da dies den einzig relevanten strukturellen Unterschied zwischen beiden Proben darstellt.

Tabelle 5.1: Spezifischer Widerstand, Ladungsträgerdichte und –mobilität für P3- und P20-templatierte ITO-Filme mit einer Schichtdicke von 200 nm.

ITO-Film	Spezifischer	Ladungsträger-	
	Widerstand ρ	dichte n	mobilität μ
	[$10^{-1} \Omega\text{cm}$]	[10^{19}cm^{-3}]	[$10^{-1} \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
P3	$6,25 \pm 0,06$	4 ± 2	$0,3 \pm 0,1$
P20	$1,74 \pm 0,01$	5 ± 3	$1,0 \pm 0,5$
Sol-Gel ^[121]	0,01	10	60
Spray-Pyrolyse ^[29]	0,001	100	100-200

In der Literatur findet man viele unterschiedliche Werte sowohl für Mobilitäten und Ladungsträgerdichten als auch für den spezifischen Widerstand in ITO. Dabei ist es entscheidend, vergleichbare Abscheidungsmethoden zu betrachten. So findet man beispielsweise Angaben für den spezifischen Widerstand im Bereich um $10^{-4} \Omega\text{cm}$.^[32,29] Es handelt sich jedoch in diesem Fall um Filme, die über Spray-Pyrolyse hergestellt wurden. Bessere Vergleichbarkeit liefern an dieser Stelle Arbeiten von Aegerter *et al.*, die Filme aus einem Sol abgeschieden haben. Diese sind als Literaturwerte in Tabelle 5.1 mit aufgeführt. Es handelt sich dabei um dichte Filme, die ebenfalls über einen Tauchbeschichtungsprozess hergestellt wurden. Es zeigt sich, dass die templatierten Filme einen um *ca.* zwei Größenordnungen schlechteren spezifischen Widerstand aufweisen als Filme aus den Arbeiten von Aegerter. Auch die Ladungsträgermobilität ist um mehr als eine Größenordnung schlechter. Interessant ist hingegen, dass die Ladungsträgerdichte in einem vergleichbaren Rahmen bleibt. Dies deutet darauf hin, dass die Mobilität der Ladungsträger im Falle mesoporöser Leiter den entscheidenden Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit darstellt. Durch die Mesostrukturierung wird die Ladungsträgerdichte scheinbar nicht oder nur wenig beeinflusst. Die Mobilität nimmt jedoch ab, da den Ladungsträgern weniger mögliche Wege zur Verfügung

stehen. Sie können nicht durch die Poren wandern. Der Unterschied in den Mobilitäten zwischen beiden templatierten Systemen erklärt sich durch den größeren Leitungsquerschnitt im Falle von P20-templatierten Filmen, da sie die dickeren Porenwände aufweisen.

5.2 Zusammenfassung der elektrischen Eigenschaften

Die elektrische Leitfähigkeit der TCO-Filme kann durch reduktive Behandlung um mehrere Größenordnungen verbessert werden. Allerdings muss zum Erhalt dieser verbesserten Leitfähigkeit der Abkühlprozess verbessert werden. Eine Möglichkeit wäre, das Ofensetup so zu modifizieren, dass behandelte Filme unter reduzierender Atmosphäre direkt auf Raumtemperatur gekühlt werden können, beispielsweise durch flüssigen Stickstoff. Dadurch würde die Anzahl an Leerstellen „eingefroren“ denn der Einbau von Sauerstoff ist bei Raumtemperatur gehemmt. So kann die erhöhte Zahl der Ladungsträger besser konserviert werden.

Sowohl elektrochemische Impedanzmessungen als auch die Bestimmung der Ladungsträgermobilitäten bestätigen die Ergebnisse aus den ersten Leitfähigkeitsmessungen. ITO-Filme, die durch P20 templatiert wurden, zeigen einen geringeren spezifischen Widerstand als Filme templatiert mit P3. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass sich die Filme nur in ihrer Porengröße (und damit auch in ihrer Porenwanddicke) unterscheiden, die sonstigen strukturellen Eigenschaften (Kristallitgröße, Schichtdicke) aber vergleichbar sind.

Wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben, könnte die Einführung einer Mesostruktur infolge der Erhöhung der spezifischen Oberfläche zu einer erhöhten Ladungsträgerdichte führen, da zusätzliche Donorniveaus erzeugt werden. Dieser Effekt konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die Ladungsträgerdichte der Filme ist vergleichbar zu anderen in der Literatur beschriebenen Sol-Gel-Systemen. Es bleibt zu klären, ob der Donorcharakter der Oberflächenzustände ausgeschlossen werden kann, oder ob dieser durch einen oder mehrere andere Effekte (z. B. Verringerung der Ladungsträgerkonzentration durch amorphe Bereiche) kompensiert wird.

Generell lässt sich daher der Schluss ziehen, dass bei der Einführung von definierter Porosität in ein Material dessen elektrische Leitfähigkeit von der Dicke der Porenwände abhängig ist, da diese maßgeblich für den Ladungstransport verantwortlich sind. Dickere Porenwände bedeuten erleichterten Ladungstransport durch größeren Leiterbahnquerschnitt. Ein Einfluss der Kristallitgröße kann hier ausgeschlossen werden, da die beiden untersuchten, mesoporösen Systeme ähnliche Kristallitgrößen aufweisen. Es konnte erstmals belegt werden, dass die Mesostruktur eines Materials einen markanten Einfluss auf dessen elektrische Eigenschaften hat.

6 Funktionalisierung mesostrukturierter Systeme

In diesem Kapitel soll das Potential mesoporöser TCO-Filme als Elektrodenmaterial untersucht werden. Die Ergebnisse aus den vorangegangenen Kapiteln zeigen, dass die Sol-Gel-ITO-Filme die besten Eigenschaften für diese Zwecke besitzen. Sie können durch verschiedene Methoden post-funktionalisiert werden. Diese Methoden gliedern sich in Funktionalisierung (auch Immobilisierung) durch ionische oder kovalente Bindung und elektrochemische Abscheidung. Generell wäre jedoch auch eine Post-Funktionalisierung durch simple Adsorption denkbar.

Für die elektrochemischen Messungen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Glas, welches mit einem dünnen ITO-Film beschichtet war (ITO-Glas), als Substrat für das Tauchbeschichten zu verwenden. Auf diese Weise konnten die elektrischen Eigenschaften der mesoporösen Filme in besserer Reproduzierbarkeit untersucht werden. Die reinen mesoporösen Filme eignen sich jedoch ebenfalls als Elektroden. Aufgrund der geringen Schichtdicke, der vergleichsweise geringen Leitfähigkeit und der anspruchsvollen Kontaktierung war es jedoch schwierig reproduzierbare Messungen durchzuführen.

6.1 Immobilisierung von Eosin Y

In einem ersten Ansatz der Post-Funktionalisierung wurde die Zugänglichkeit der mesoporösen Filme durch Farbstoffeinlagerung untersucht. Dabei handelt es sich um eine relativ simple Methode der Immobilisierung, die lediglich der Untersuchung der Mesostruktur diene und keine elektrochemischen Messungen nach sich zog. Die erhöhte spezifische Oberfläche sollte dazu führen, dass mesoporöse Filme mehr Farbstoff aufnehmen können als ein vergleichbarer, untemplatischer Film. Dieses Verhalten ließ sich aufgrund der Transparenz der Filme durch die Messung von UV/Vis-Absorptionsspektren verfolgen.

Zur Funktionalisierung wurde eine bereits beschriebene Methode verwendet.^[9] Als Farbstoff kam dabei das Dinatriumsalz des Eosin Y zum Einsatz. Um den Farbstoff mit den Porenwänden zu verknüpfen, erfolgte zunächst die Einführung eines Linkers. In diesem Fall handelte es sich dabei um das sekundäre Amin MAPTMS (s. Abbildung 6.1).

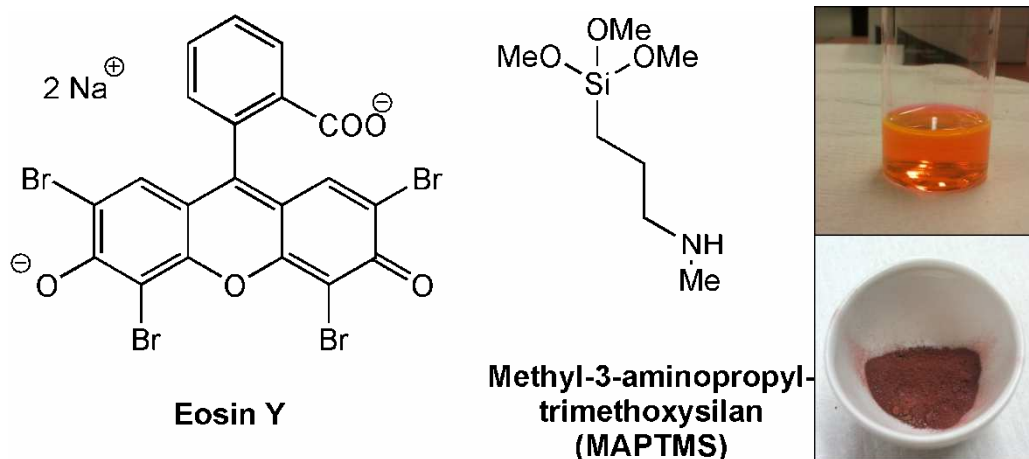


Abbildung 6.1: Links und Mitte: Strukturformeln von Eosin Y und MAPTMS. Rechts: Eosin Y-Pulver und Lösung in Wasser.

Die Methoxy-Funktionen des Amins werden durch die OH-Gruppen an den Poreninnenwänden der ITO-Filme substituiert, da sich Methanol als gute Abgangsgruppe bilden kann. Die Bindung des Farbstoffes erfolgt dann über die ionischen Wechselwirkungen zwischen dem protonierten, sekundären Amin und den Carboxylatgruppen des Eosins (vgl. Abschnitt 3.1).

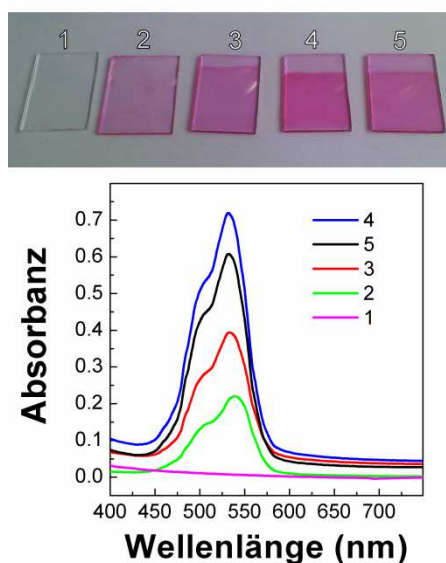


Abbildung 6.2: Fotografie (oben) und UV/Vis-Spektren (unten) einer unfunktionalisierter und mehrerer Eosin-funktionalisierter Proben. 1: reines Glassubstrat, 2: reines Substrat funktionalisiert mit Linker und Eosin Y, 3-5: Glas beschichtet mit untemplatiertem (3), P3-templatiertem (4) bzw. P20-templatiertem (5) ITO-Film und post-funktionalisiert mit Linker und Eosin Y.

Ein Unterschied in der Aufnahme von Farbstoff lässt sich bereits mit bloßem Auge erkennen (Abbildung 6.2 oben). Wie zu erwarten, zeigen die porösen Filme eine gesteigerte Aufnahmefähigkeit. Durch UV/Vis-Absorption konnten diese Aussagen bestätigt werden

(Abbildung 6.2 unten). Auffällig ist, dass ebenfalls untemplatierte ITO-Filme eine stark erhöhte Farbstoffaufnahme zeigen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die polykristalline Struktur der Filme genügend miteinander verbundene Hohlräume beinhaltet, in die Farbstoff eingelagert werden kann. Gegenüber den templatierten Filmen lässt sich jedoch ein klarer Unterschied erkennen. Die Einführung einer geordneten Mesostruktur bewirkt eine deutliche Steigerung der Farbstoffaufnahme, wie es zu erwarten war. Auch, dass die P3-templatierten Filme (4) eine höhere Absorbanz zeigen als die P20-templatierten (5) ist plausibel, da sie eine fast doppelt so hohe spezifische Oberfläche besitzen (vgl. Kapitel 4.1.1). An dieser Stelle würde man daher im Grunde genommen einen noch stärkeren Kontrast zwischen beiden templatierten Systemen erwarten. Dass dieser nicht auftritt, könnte ein Hinweis auf schlechtere Zugänglichkeit der kleineren Poren im Falle von P3 oder auf geringe Unterschiede in der Schichtdicke der Filme sein.

Nichtsdestotrotz belegen diese Experimente, dass eine Post-Funktionalisierung der Filme über kovalente Bindung (Einführung des Linkers) erfolgreich war. Anschließend sind die Filme noch immer in hohem Maße zugänglich für weitere molekulare Spezies, was durch die Immobilisierung eines Farbstoffs gezeigt werden konnte. Die porösen Filme zeigen dabei erwartungsgemäß eine erhöhte Aufnahme an Farbstoff aufgrund der gesteigerten spezifischen Oberfläche.

6.2 Ferrocen-funktionalisierte ITO-Filme und deren Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung poröser Elektrodenmaterialien ist nicht trivial. Sie erfolgt meist durch zykl voltammometrische Messungen und Impedanzspektroskopie. Einige Arbeiten auf diesem Gebiet wurden für mesoporöse Silica- und Titandioxidmaterialien durchgeführt.^[122,123] Dabei wurden die Materialien mit Ferrocenderivaten post-funktionalisiert, die oftmals als elektrochemisch aktive Modellsubstanzen ($E^0 = 0,4 \text{ V vs. NHE}$) in nicht-wässrigen Lösungen verwendet werden. Dies ermöglichte einen Einblick in die elektrochemischen Eigenschaften der beiden Materialien. Auch wenn in jenen Arbeiten ein anderes Templat (F127) verwendet wurde, sollen an dieser Stelle die mesoporösen ITO-Filme mit diesen Arbeiten verglichen werden, um Rückschlüsse auf die elektrochemischen Eigenschaften zu ziehen. Im Falle des Titandioxids wurde die Elektroaktivität auf einen „electron-hopping“-Mechanismus von Ferrocenmolekül zu Ferrocenmolekül zurückgeführt. Für F127-templatiertes Silica wird dies ebenfalls angenommen. Voraussetzung für diesen Transportmechanismus ist ein gut zugängliches mesoporöses Netzwerk, was bei F127-templatierten Metalloxiden gewährleistet ist.^[124] Eine Untersuchung von TCO-Materialien auf diese Weise wurde jedoch noch nicht durchgeführt und soll im Folgenden skizziert werden.

Zunächst wurden dazu mesoporöse ITO-Filme auf ITO-Glas hergestellt. Für Referenzzwecke wurden von diesen Filmen Zyklovoltammogramme aufgenommen (s. Abbildung 6.3).

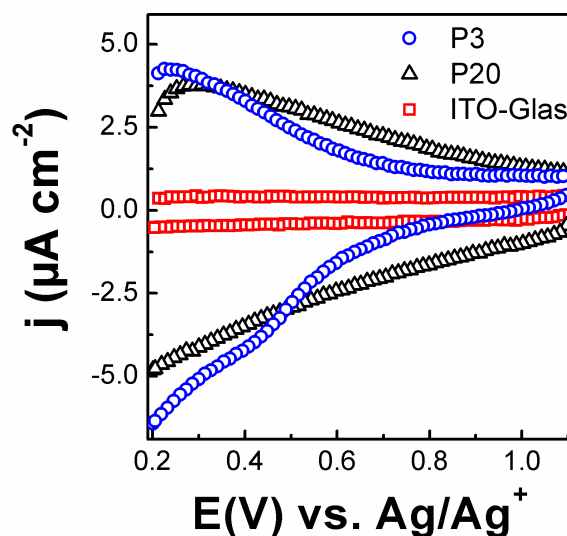


Abbildung 6.3: Zyklovoltammogramme von ITO-Glas und mesoporösen ITO-Filmen auf ITO-Glas. Elektrolyt: 0,5 M LiClO₄ in Acetonitril. Vorlaufgeschwindigkeit: 10 mVs⁻¹.

Das reine ITO-Glas repräsentiert eine glatte, unporöse Elektrode. Es kann also als idealer Plattenkondensator angesehen werden. Dies ist in Übereinstimmung mit dem fast exakt rechteckigen Kurvenverlauf des Zyklovoltammogramms für ein unbeschichtetes ITO-Glassubstrat. Werden diese Substrate mit einem mesoporösen ITO-Film beschichtet, ändert sich das kapazitive Verhalten. Durch die poröse Struktur und die erhöhte Oberfläche können mehr Elektrolytmoleküle mit der Elektrodenoberfläche in Kontakt treten. Daher ergibt sich zu Beginn der Messung eine stark erhöhte Stromdichte. Sie fällt jedoch mit steigender Spannung stark ab, was einen Einfluss der Porosität auf das kapazitive Verhalten belegt. Dies kann auf die Ausbildung einer Doppelschicht zurückgeführt werden. Im Falle des P3-templatierten Films tritt der Abfall der Stromdichte früher auf als beim P20-templatierten, was darauf hindeutet, dass dieser Effekt in Zusammenhang mit der Porengröße steht.

Die Post-Funktionalisierung mit Ferrocen erfolgte über die Einführung eines Linkers (3-Aminopropyltriethoxysilan, APTES) ähnlich wie bei der Funktionalisierung mit Eosin Y (vgl. Abschnitt 6.1 und Abschnitt 3.1). Als Ferrocenverbindung wurde Ferrocencarbonsäure verwendet, die nach Aktivierung mit Dizyklohexylcarbodiimid (DCC) kovalent an das freie primäre Amin des APTES binden kann. Ferrocen ist eine gängige Modellschubstanz für die elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien, da die Oxidation von Ferrocen ein definierter Ein-Elektronen-Prozess ist. Die Untersuchung der post-funktionalisierten Filme erfolgte erneut durch Zyklovoltammetrie. Dabei wurden die Daten aus den Referenzmessungen

(vgl. Abbildung 6.3) von den erhaltenen Messkurven subtrahiert, um nur das Ferrocensignal untersuchen zu können (s. Abbildung 6.4). Außerdem wurde auf die Schichtdicke der Filme normiert.

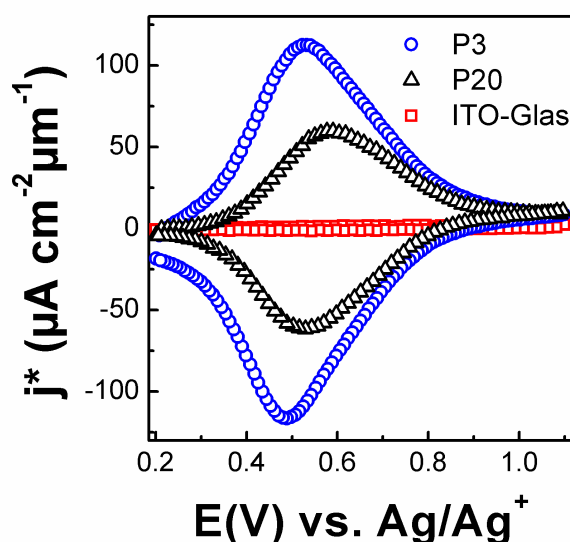


Abbildung 6.4: Zyklovoltammogramme von ITO-Glas und mesoporösen ITO-Filmen auf ITO-Glas post-funktionalisiert mit Ferrocencarbonsäure. Elektrolyt: 0,5 M LiClO₄ in Acetonitril. Vorlaufgeschwindigkeit: 10 mVs⁻¹. Die Daten aus Abbildung 6.3 wurden subtrahiert und die Stromdichte auf die Schichtdicke der Filme normiert (j^*).

Es zeigt sich, dass die porösen Strukturen eine deutlich erhöhte Aufnahme an elektroaktiver Spezies aufweisen. Bildet man das Verhältnis der Stromdichtenmaxima ergibt sich ein Wert von P3:P20 von 1,8. Dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem erhaltenen Verhältnis der spezifischen Oberflächen aus den BET-Daten (ebenfalls 1,8). Daraus lässt sich ableiten, dass die mesoporösen Filme nicht nur gut zugänglich für Gasmoleküle sind, sondern im gleichen Maße ebenfalls größere Moleküle aufnehmen können. Auch der Unterschied in der Porengröße fällt im Falle von Ferrocen nicht ins Gewicht. Die P3-Poren sind nicht zu klein, um nach der Funktionalisierung noch weitere Diffusion zu erlauben. Interessant wäre in diesem Zusammenhang eine Untersuchung kleinerer Porensysteme, um herauszufinden, ab welcher Porengröße eine Limitierung der Zugänglichkeit auftritt.

Mit steigender Porengröße tritt eine Verschiebung des Maximums zu größeren Potentialen auf. Hieraus einen generellen Trend abzulesen ist nicht empfehlenswert, da es sich lediglich um den Vergleich zweier Probenarten handelt. Allerdings soll kurz erwähnt werden, dass eigentlich der entgegengesetzte Trend erwartet werden würde. Die P20-templatierten Filme sollten aufgrund der besseren elektrischen Leitfähigkeit, der größeren Poren und dem daraus resultierenden, erleichterten Ladungstransport ein zu tieferen Potentialen verschobenes

Maximum aufweisen. Aus diesem Grund sollte dieser Effekt noch eingehender untersucht werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Einführung von Mesoporen einen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. In diesem Beispiel spielt der Unterschied in der Porengröße nur dahingehend eine Rolle, als dass die spezifische Oberfläche und damit die Beladung mit elektroaktiver Spezies beeinflusst werden. Die Größe der Poren hat in diesem Falle scheinbar keine Auswirkung auf das Diffusionsverhalten.

6.3 Immobilisierung von Cytochrom c

In einer weiteren Studie in Zusammenarbeit mit Stefano Frasca von der Universität Potsdam wurden die mesoporösen ITO-Filme auch als Matrix für die Immobilisierung des redoxaktiven Proteins Cytochrom c (Cyt-c) verwendet (s. Abbildung 6.5).^[10,125] Die Verknüpfung erfolgte in diesem Fall über ionische Wechselwirkungen. Wie in Kapitel 2.1.1 erwähnt, besitzen TCO-Materialien insbesondere an der Oberfläche hohe Ladungsträgerkonzentrationen.^[126] Dieser Überschuss an negativer Ladung macht es möglich, kationische Proteine wie Cyt-c über elektrostatische Wechselwirkungen zu binden. Dabei erfolgt die Verknüpfung vermutlich größtenteils über die zahlreich vorhandenen InOH-Gruppen (vgl. Kapitel 4.1.1 XPS) an der Oberfläche des ITOs mit positiv geladenen Lysin- oder Arginin-Resten des Proteins.

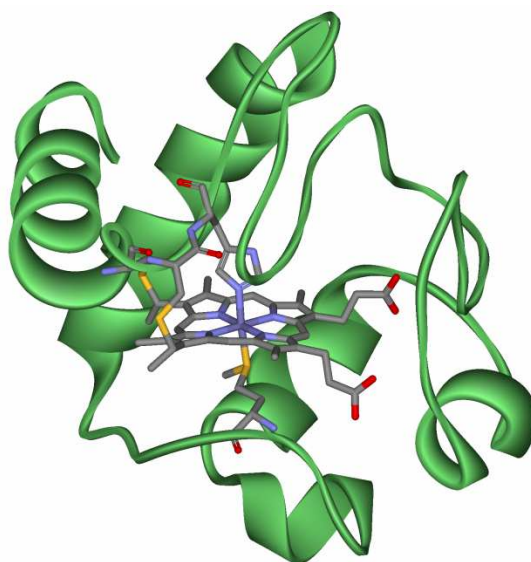


Abbildung 6.5: Bändermodell des Cytochrom c.

Planare Substrate weisen bei einer Belegung mit Monolagen elektroaktiver Spezies oft zu geringe Konzentrationen für gut detektierbare Effekte auf. Multischichten aufgebaut aus solch redoxaktiven Proteinen und Polyelektrolyten über die *layer-by-layer*-Technik sind zwar möglich,

aber aufgrund der schlechten Zugänglichkeit der inneren Schichten und der geringen Stabilität keine sinnvolle Alternative.^[127] Die Vorteile der mesoporösen ITO-Filme liegen daher auf der Hand, da sie durch die erhöhte spezifische Oberfläche bei guter Zugänglichkeit eine erhöhte Beladung mit elektroaktiver Spezies erlauben. Des Weiteren bietet ITO ein größeres Potentialfenster als viele andere Halbleitermaterialien.^[128] Und nicht zu letzt sind aufgrund der Transparenz auch spektroelektrochemische Charakterisierungsmethoden anwendbar.

Im Rahmen der Kooperation konnte gezeigt werden, dass Cyt-c irreversibel und ohne Denaturierung an die Oberfläche der ITO-Filme bindet und eine um bis zu 15-fach höhere Beladung im Vergleich zu planaren Substraten resultiert.^[10,129]

Die Aktivität des Cyt-c wird nicht durch die Immobilisierung beeinflusst, wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist. Die gezeigten, farbigen Zyklovoltammogramme, die zum einen Cyt-c in Lösung und zum anderen immobilisiertes Cyt-c repräsentieren, sind annähernd deckungsgleich. Dies stellt ein wichtiges Zwischenergebnis dar, da so belegt werden kann, dass die mesoporöse Struktur nach der Immobilisierung eines solch voluminösen Moleküls noch immer die Diffusion kleinerer Moleküle zulässt.

Auch nachdem der Film aus der Messlösung herausgenommen wurde, zeigt die Messlösung bei einer erneuten Messung keine Aktivität. Das unterstreicht, dass die ionische Bindung stabil ist und kein Cyt-c austritt.

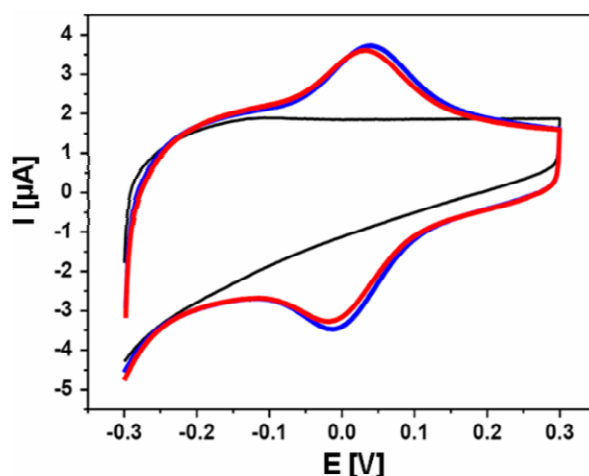


Abbildung 6.6: Zyklovoltammogramm von Cyt-c in Lösung (blau) und immobilisiert in mesoporösem ITO (rot). Die schwarze Kurve repräsentiert die Messlösung nachdem der Film mit dem immobilisierten Cyt-c herausgenommen wurde (keine Aktivität, kein Cyt-c in Lösung).

Die Kombination aus Leitfähigkeit, Transparenz und hoher Beladung an redoxaktivem Protein konnte genutzt werden, um Biosensoren für Superoxid-Radikalanionen und Wasserstoffperoxid in Lösung aufzubauen. Im ersten Fall wird das Cyt-c durch Anlegen eines geringen positiven Potentials oxidiert. In Gegenwart von Superoxid wird es jedoch sofort wieder

reduziert. Solange Superoxid vorhanden ist, findet ein Stromfluss statt, der detektiert werden kann. Im zweiten Fall wirkt Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel und generiert wiederum oxidierte Cyt-c-Spezies. Diese oxidieren einen ebenfalls immobilisierten Farbstoff (Tetramethylbenzidin, TMB), was einen optisch detektierbaren Farbumschlag ergibt (vgl. Abbildung 6.7). Durch Anlegen einer geringen Spannung, kann der Sensor regeneriert und wieder verwendet werden.

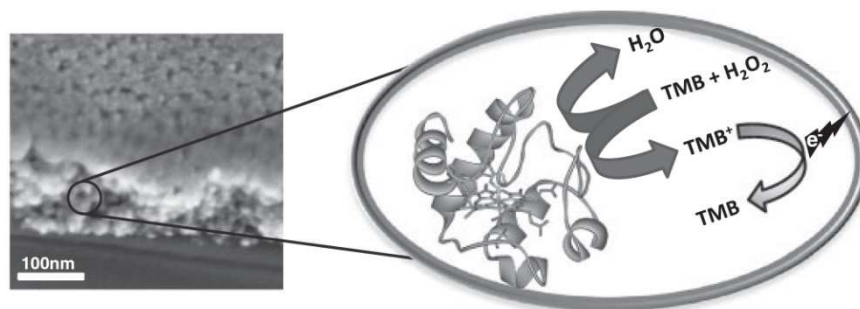


Abbildung 6.7: Das im mesoporösen ITO-Film (links) eingelagerte Cyt-c wird durch H_2O_2 oxidiert und oxidiert seinerseits das TMB, was einen Farbumschlag von blau nach gelb bewirkt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Immobilisierung elektroaktiver Spezies in mesoporösen ITO-Filmen *via* elektrostatischer Wechselwirkungen erfolgreich ist. Sie führt zu einer vielfach höheren Beladung im Vergleich zu planaren Substraten. Die Funktionalisierung ist indes so stabil und irreversibel, dass wiederverwendbare Sensoren aus diesen Materialien hergestellt werden können.

6.4 Mesostrukturierte ITO-Filme als Grundbaustein für neue DSSCs

Wie Zaban *et al.* für Titandioxid zeigten, kann die Effektivität von Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (Grätzel-Zelle, DSSC für *dye-sensitized solar cell*) gesteigert werden, wenn das photokatalytisch aktive Material auf einem mesostrukturierten, elektrisch leitfähigen Substrat abgeschieden werden kann.^[8,130] Das leitfähige Rückgrat sorgt dabei durch Abführen der Elektronen für eine effektive Ladungstrennung bevor generierte Elektronen-Loch-Paare rekombinieren können. Unter anderem werden dafür Nanopartikel verwendet, die elektrochemisch mit einer ZnO-Schicht belegt werden. TCO-Materialien bieten sich dazu an, da sie zum einen gute elektrische Eigenschaften besitzen und zum anderen transparent sind. Dabei ist darauf zu achten, dass einerseits die Abscheidung komplett und homogen und deckend erfolgt, um Rückreaktionen vom Elektrodenmaterial zum Farbstoff zu vermeiden. Andererseits

muss das poröse System nach der Abscheidung zugänglich für die Farbstoffmoleküle bleiben. Die Poren dürfen demnach nicht komplett gefüllt werden.

Zaban verwendete Halbleiter-Nanopartikel als Rückgrat, was jedoch ein Problem mit sich brachte. Die Packung der Partikel ist äußerst inhomogen, was zu Variationen in Porengröße und -konnektivität führt. Die anschließende Abscheidung von ZnO ist aus diesem Grund ebenfalls inhomogen, was später zu Rückreaktionen führen kann. In einer geordnet porösen Matrix könnte die Abscheidung von ZnO homogener erfolgen, was sich positiv auf die spätere Verwendung als DSSC auswirken sollte (s. Abbildung 6.8). Daher wurden die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, mesoporösen ITO-Filme als Matrix für die ZnO-Abscheidung und die Verwendung in DSSCs vorgeschlagen und untersucht. Dies geschah in Kooperation mit Christian Dunkel, der die elektrochemische Abscheidung von ZnO in den ITO-Filmen optimierte. An dieser Stelle soll jedoch lediglich kurz auf die Ergebnisse hinsichtlich der ITO-Filme eingegangen werden, da die Konzeption der Experimente, deren Durchführung und die ausführlichen Resultate Gegenstand der Doktorarbeit von Christian Dunkel sind.

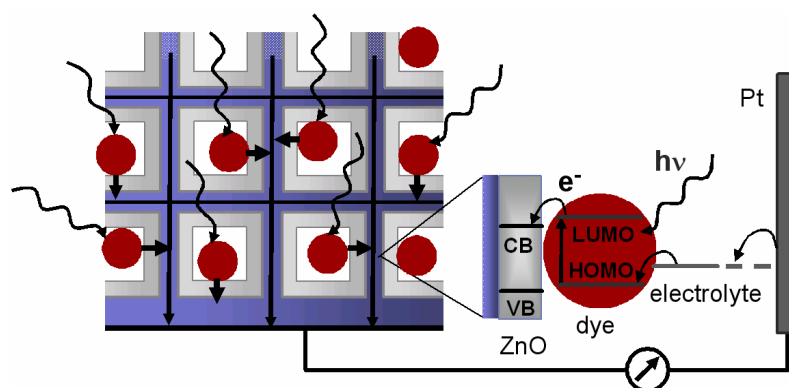


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung einer DSSC mit geordnet mesoporöser Matrix. Bild: Christian Dunkel, Uni Hannover.

Der Einfluss der Porengröße der mesoporösen Filme wurde auch in diesem Falle erneut untersucht. Da die homogene Abscheidung von ZnO ausschlaggebend für die spätere Anwendung ist, sollten die P20-templatierten Filme aufgrund der größeren Poren und der höheren Leitfähigkeit besser geeignet sein als P3-templatierte Filme. Zunächst wurde daher die Abscheidung von ZnO in diesen beiden Systemen untersucht. Als Ergebnis daraus ließ sich feststellen, dass in der Tat die P20-templatierten Filme ein besseres Verhalten bei der elektrochemischen Abscheidung zeigen. Durch die größeren Poren konnte im Falle des P20 die Abscheidungsdauer verlängert werden (10 s gegenüber 5 s bei P3), was in homogeneren ZnO-Schichten resultierte.

Anschließend wurden die Filme mit dem Farbstoff D149 post-funktionalisiert (s. Abbildung 6.9). Dabei handelt es sich um einen häufig verwendeten Farbstoff für DSSC-Anwendungen. Die

Effizienz der erhaltenen DSSCs war jedoch mit bis zu 0,5% sehr niedrig. Dies wurde hauptsächlich auf die ZnO-Abscheidung zurückgeführt. Die Abscheidung scheint in den Poren nicht homogen genug zu verlaufen, sodass keine deckenden ZnO-Schichten gebildet werden. Eine mögliche Ursache dafür ist, dass das elektrische Feld bei der Abscheidung am stärksten dort wirkt, wo das Elektrodenmaterial starke Krümmungen aufweist. Dies ist insbesondere an den Porenhälsen der Fall. An diesen Stellen wird daher vermutlich verstärkt ZnO abgeschieden, was zu einer inhomogenen Abscheidung bis hin zur Blockade der Pore führen kann. Andere Bereiche des Films bleiben dann unbeschichtet, was zu verstärkten Rückreaktionen führen kann. Interessanterweise wird dieser Effekt noch ausgeprägter, wenn reduktiv behandelte und damit besser leitfähige ITO-Filme verwendet werden. Die ZnO-Abscheidung verläuft in diesem Falle dann offensichtlich so schnell, dass die Blockade und damit die Inhomogenitäten noch weiter zunehmen.

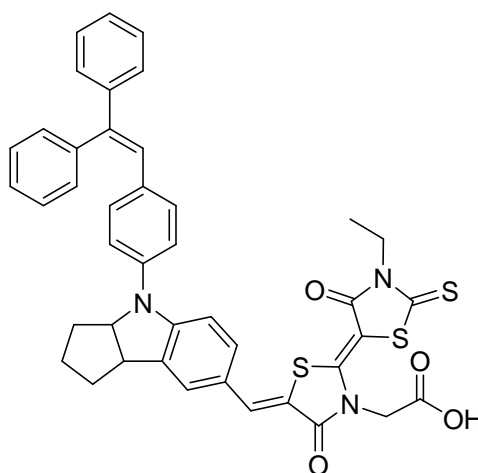


Abbildung 6.9: Strukturformel des Farbstoffs D149.

Als wichtiges Resultat ergibt sich damit, dass die Abscheidung des ZnO besser kontrolliert werden muss. Die Matrix darf nicht zu gut leitfähig sein, da ansonsten die Abscheidung zu inhomogen wird und die Rückreaktion verstärkt stattfindet. Eine langsamere und damit kontrolliertere Abscheidung könnte Abhilfe schaffen.

In den größeren Mesoporen lässt sich das ZnO bereits homogener abscheiden als in den kleineren, weswegen die P20-templatierten Filme für diesen Ansatz weiterverfolgt werden sollten.

6.5 Abscheidung von Preußisch Blau in mesoporösen ITO-Filmen

Ebenfalls unter das Kapitel der elektrochemischen Eigenschaften fällt die Post-Funktionalisierung durch Abscheidung von Preußisch Blau (PB) in den mesoporösen Filmen.

Dadurch sollte die Vielseitigkeit der Anwendung als Elektrodenmaterial belegt werden. Die kontaktierten Filme wurden in eine Lösung aus Kaliumhexacyanoferrat (III) und Eisen(III)-chlorid in 0,05 M Salzsäure gegeben. Unter galvanostatischen Bedingungen wurde für jeweils 240 s PB in den Filmen abgeschieden. Die Abscheidung ergab eine homogene Verteilung von PB in der porösen Matrix (s. Abbildung 6.10 rechts). Ein weiteres Ergebnis ist, dass im Falle der P3-templatierten Filme die Menge an abgeschiedenem PB höher ist als bei den P20-templatierten. In Abbildung 6.10 links sind die Potentiale für die galvanostatische Abscheidung von Preußisch Blau ($\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $E^0 = 0,77 \text{ V}$) aufgetragen. Für ITO-Glas erfolgt die Abscheidung mit leichter Überspannung. Für die templatierten Filme ist eine erleichterte Abscheidung mit geringerer Spannung erkennbar. Es ist auffällig, dass ein P20-templatierte Film bei höherer Spannung ein Plateau erreicht als ein entsprechender P3-templatierte Film. Dies deutet auf eine verringerte Überspannung im Falle von P3 hin, was auf die höhere spezifische Oberfläche dieser Filme und damit erhöhter Abscheidung innerhalb dieser Filme zurückgeführt werden kann.

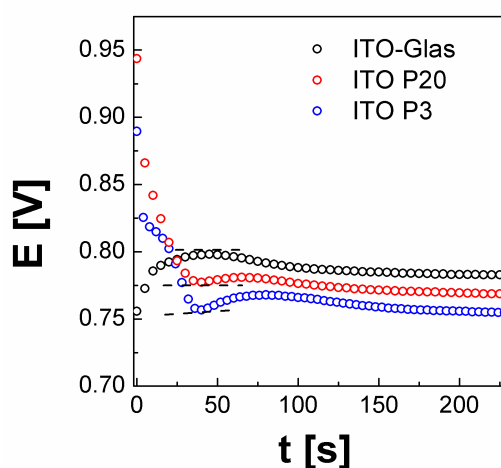


Abbildung 6.10: links: galvanostatische Abscheidung von PB in den mesoporösen ITO-Filmen (rot: P20, blau: P3) und auf einem ITO-Glassubstrat (schwarz). Rechts: Foto eines beschichteten Substrats vor (links) und nach (rechts) Abscheidung von PB.

Als elektroaktives Material kann PB zwischen verschiedenen Oxidationszuständen hin und her geschaltet werden. Dazu wurden zykovoltammetrische Messungen durchgeführt und der Farbwechsel über die Aufnahme von UV/Vis-Spektren verfolgt. Es zeigt sich, dass nach 100 Zyklen die Transparenz im Falle des P20 Films um 51% abnimmt. Der korrespondierende P3-templatierte Film zeigt dagegen lediglich eine Abnahme der Transparenz um 38%. Dies bedeutet, dass ein Großteil der elektroaktiven Spezies nach 100 Zyklen nicht mehr adressierbar ist. Eine mögliche Erklärung dafür wäre die Annahme, dass in den P20-templatierten Filmen aufgrund der höheren Leitfähigkeit und der besseren Diffusionseigenschaften dickere PB-

Schichten abgeschieden werden können. Nach einer Vielzahl von Zyklen können sich entstehende Defekte hier dann stärker bemerkbar machen, was in einer deutlicheren Reduktion der Schaltbarkeit resultiert.

Eine genauere Analyse der Elektroaktivität wurde für dieses System nicht weiter vorgenommen. Stattdessen wurde eine andere Funktionalisierung etabliert, die im folgenden Unterkapitel genau beschrieben wird. Als Ergebnis aus den PB-Experimenten bleibt dennoch festzuhalten, dass die poröse Struktur der templatierten Filme einen positiven Einfluss auf die elektrochemische Abscheidung hat. Allerdings muss die Abscheidung besser kontrolliert werden. Eine Durchführung bei geringeren Strömen könnte hilfreich sein.

6.6 Elektropolymerisation von Anilin

In einem weiteren elektrochemischen Experiment wurde die Polymerisation von Anilin in den mesoporösen ITO-Filmen untersucht. Polyanilin (PANI) ist eines der bekanntesten elektroaktiven Polymere und zeigt für potentielle Anwendungen z. B. als Superkondensator vielversprechende Eigenschaften. Die Abscheidung von PANI in einem porösen Elektrodenmaterial könnte die kapazitiven Eigenschaften noch weiter verbessern.

Dieses Polymer besitzt verschiedene Oxidationszustände. Beim Wechsel zwischen diesen Zuständen ändert sich die Farbe des Polymers von farblos über grün nach blau (s. Abbildung 6.11).

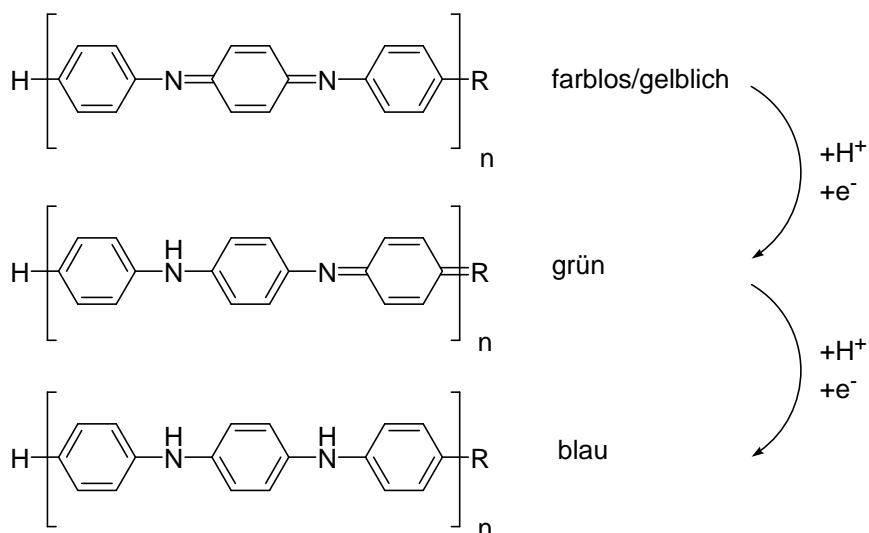


Abbildung 6.11: Unterschiedliche Oxidationszustände von PANI.

Die Abscheidung von intrinsisch leitfähigen Polymeren ist anspruchsvoll, da es sich um stark konjugierte und unlösliche Polymere handelt. Eine Verarbeitung dieser interessanten Materialien geschieht daher durch elektrochemische Abscheidung dünner Filme oder durch

Verwendung von Pulvern, was jedoch die Anwendungsgebiete limitiert. Pulver sind schlecht weiterverarbeitbar. Filme eignen sich zwar besser, jedoch zeigen sie oftmals den Nachteil, aufgrund von schlechter Adhäsion leicht vom Substrat abtrennbar zu sein. Die Abscheidung in mesoporösen Elektroden könnte diese beiden Probleme beheben. Es ergäbe sich eine simple Verarbeitungsmethode, die zu mechanisch gebundenen PANI-Filmen führt, die nicht oder nur schlecht wieder ablösbar sind.

Die potentiostatische elektrochemische Abscheidung wurde bei verschiedenen Spannungen durchgeführt. Bei niedrigen Spannungen lassen sich keine größeren Unterschiede feststellen (s. Abbildung 6.12 links). Bei der Erhöhung der Spannung von 0,55 auf 0,60 V lässt sich für die beiden mesoporösen Systeme jedoch nach *ca.* 10 s ein steiler Anstieg erkennen, wohingegen dieser Anstieg im Falle des reinen ITO-Glassubstrats erst nach 20 s auftritt (s. Abbildung 6.12 rechts). Dies ist ein erster Hinweis auf den Einfluss der Mesoporosität auf die elektrochemische Abscheidung. Bei niedrigen Spannungen wirkt sich die Porosität kaum aus. Das Verhalten der Filme sowie des reinen Substrats ist vergleichbar. Bei höheren Spannungen verläuft die Polymerisation in den porösen Systemen offensichtlich schneller, da zu Beginn aufgrund der erhöhten Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche mehr Radikale gebildet werden können und damit mehr Ketten gestartet werden können. Aus diesem Grund steigt auch die Stromdichte im Falle des P3-templatierten Films deutlich schneller an.

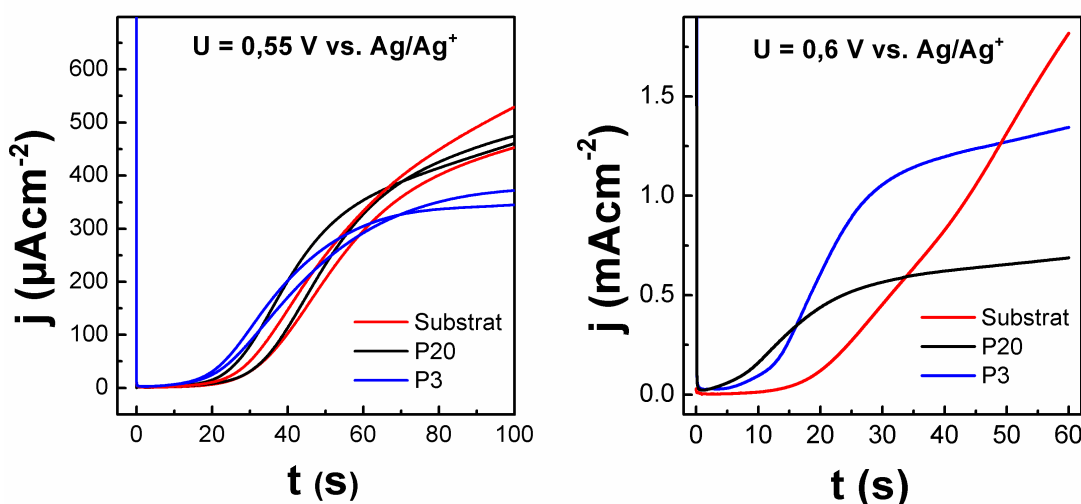


Abbildung 6.12: Chronoamperometrische Abscheidung von PANI auf einem ITO-Glassubstrat (rot) und in P3- und P20-templatierten Filmen (blau bzw. schwarz). Links: 0,55 V jeweils zwei Filme; rechts: 0,60 V jeweils ein Film.

Die Stromdichte erreicht nach einiger Zeit ein Plateau, was auf gestörte Diffusion hindeutet. Monomermoleküle können nicht mehr zu den aktiven Kettenenden diffundieren, da die Poren bereits gefüllt sind und einen Transport erschweren. Bei den P20-templatierten Filmen scheint dieser Effekt etwas später aufzutreten. Dies ist anschaulich, wenn man berücksichtigt, dass die

Diffusion aufgrund der größeren Poren in diesem System vereinfacht gegenüber den P3-templatierten Filmen sein sollte. Eine solche Limitierung tritt bei dem reinen ITO-Glassubstrat nicht auf. Es können kontinuierlich Monomere angelagert werden, was zu einer stetigen Erhöhung der Stromdichte führt. Erst nach langen Abscheidungsauern tritt ein ähnliches Plateau wie bei den mesoporösen Filmen auf, weil die Schichtdicke des PANIs so groß geworden ist, dass sie einen signifikanten Widerstand für eine weitere Anlagerung bildet.

Ein weiterer Grund für die Ausbildung dieses Plateaus könnten jedoch auch die geringeren Leitfähigkeiten der mesoporösen ITO-Filme sein. Mit zunehmender Abscheidungsauer wird der Ladungstransport erschwert. Bei der Abscheidung auf reinen ITO-Glassubstraten ist der limitierende Effekt durch die fehlende mesoporöse ITO-Schicht nicht vorhanden, weswegen die Plateaubildung erst deutlich später erfolgt. Allerdings ist dieser Effekt bei geringeren Spannungen deutlich schwächer ausgeprägt, da die Plateaubildung bei 0,55 V für alle Filme fast zur gleichen Zeit und bei ähnlicher Stromdichte eintritt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Diffusion mit steigender Abscheidungsspannung einen ebenfalls steigenden Einfluss auf die Ausbildung des Plateaus hat.

Die PANI-Abscheidung wurde auch potentiodynamisch auf unbeschichtetem ITO-Glas durchgeführt. Dazu wurde eine variable Spannung an eine Lösung von Anilin in 0,5 M Schwefelsäure angelegt. Die stattfindende, radikalische Polymerisation des Anilins führt zu einer Abscheidung des Polymers auf dem leitfähigen Substrat. Wie in den vorangegangenen Beispielen sollte sich bei der Verwendung der mesoporösen ITO-Filme auf ITO-Glas als Substrat eine höhere Beladung mit elektroaktivem Polymer ergeben. Es zeigt sich, ähnlich wie bei der Anbindung von Eosin Y, auch bei der Abscheidung von PANI in porösen Substraten eine intensivere Färbung. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass das PANI tatsächlich in den Poren gebildet wird und dort gebunden bleibt. Auch konnte das Polymer nicht durch Lösungsmittel oder leichtes Kratzen entfernt werden. Es bildet mit dem mesoporösen ITO-Film ein stabiles anorganisch-organisches Hybridmaterial.

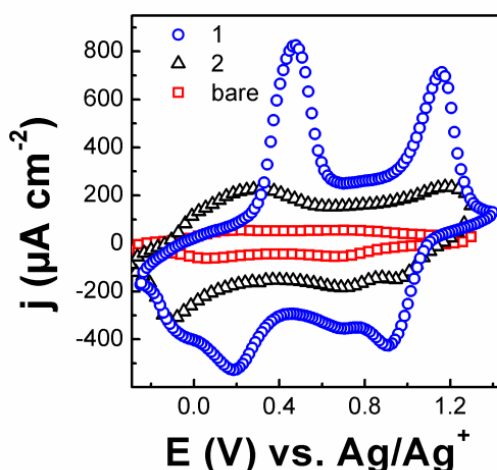


Abbildung 6.13: Zyklovoltammogramme der Hybridfilme in 0,5 M LiClO₄ in Acetonitril bei 50 mVs⁻¹. Rot: reines ITO-Glassubstrat (bare), schwarz: P20, blau: P3.

Die abgeschiedenen PANI-Schichten wurden hinsichtlich ihrer Elektroaktivität mittels Zyklovoltammetrie untersucht (s. Abbildung 6.13). Dabei zeigten die P3-templatierten Filme die ausgeprägtesten Oxidationssignale. Auffällig ist ebenfalls, dass sich mit abnehmender Porengröße, die Oxidationssignale zu größeren Potentialen verschieben. Dies ist ein oftmals beobachteter Effekt. Die kleineren Poren führen zwar zu einer größeren spezifischen Oberfläche, gleichzeitig wird die Diffusion in den Poren aber behindert. Daher ist zur Oxidation ein höheres Potential erforderlich.

Der Wechsel zwischen den Oxidationszuständen ist auch mit einer Änderung der Farbe des Polymers verbunden (s. Abbildung 6.14). Durch UV/Vis-Spektroskopie wurde der Farbwechsel untersucht. Wie sich in Abbildung 6.15 a) erkennen lässt, ist eine Erhöhung der Spannung mit einer Signal-Verschiebung von 800 hin zu ca. 700 nm verbunden. Des Weiteren verschwindet das Signal bei 430 nm. Die Farbe ändert sich zu einem Blauton. Wird das Potential wieder erniedrigt, erscheint das Signal bei 430 nm erneut und die Farbe wechselt zurück.

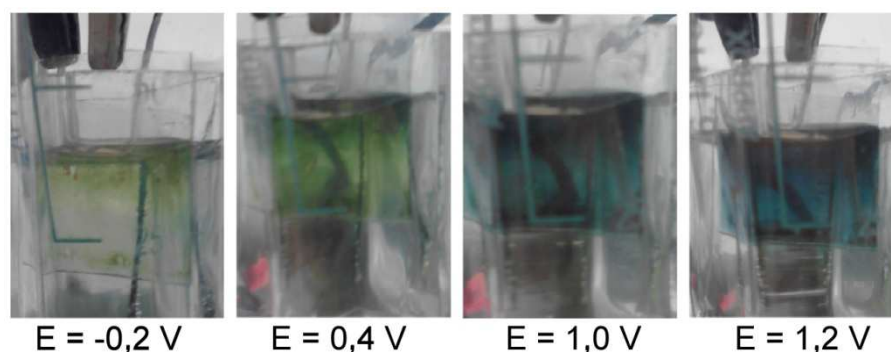


Abbildung 6.14: Untersuchung der Farbänderung von PANI abgeschieden in einem P20-templatierten ITO-Film. Foto der verschiedenen Oxidationszustände: Leucoemeraldine (-0,2 V, farblos/gelblich), Emeraldine (0,4 – 1,0 V, grün) und Pernigraniline (1,2 V, dunkelblau).

Dieser Vorgang ist über eine Vielzahl an Zyklen stabil und reversibel, wie durch *in situ*-Messungen untersucht wurde (s. Abbildung 6.15 b)). Für diese Messungen wurde eine Quarz-Küvette verwendet in der ein ITO/PANI-Hybridfilm kontaktiert wurde.

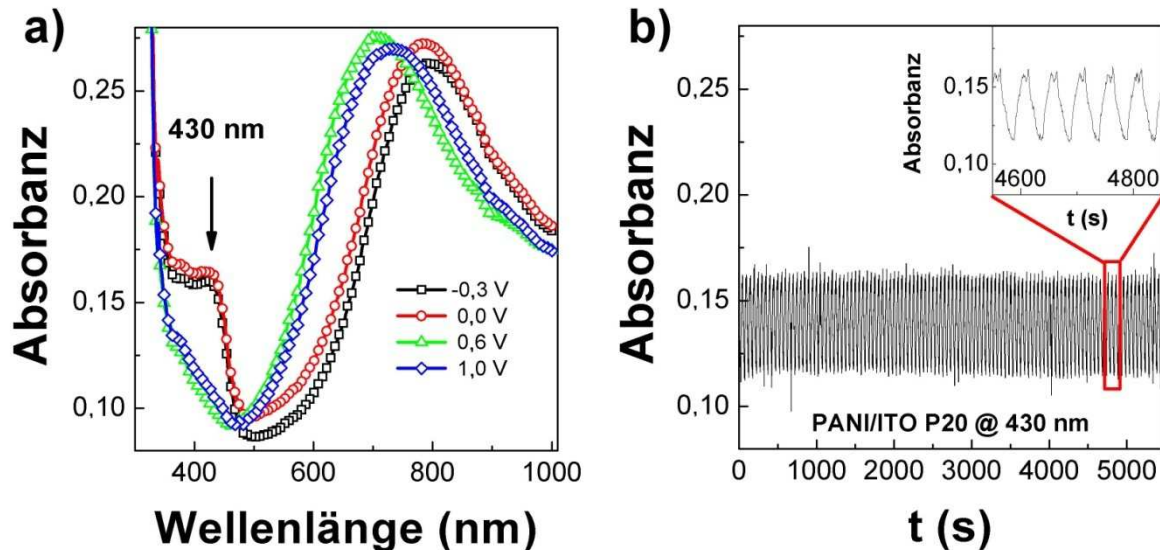


Abbildung 6.15: UV/Vis-Untersuchung der Farbänderung von PANI abgeschieden in einem P20-templatierten ITO-Film a) UV/Vis-Spektren bei verschiedenen Spannungen. b) *In situ*-Messungen der Absorbanz während der zyklischen Schaltung zwischen den verschiedenen Oxidationszuständen. Die Schaltung erfolgte für 120 Zyklen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mVs^{-1} zwischen -0,3 und 1,4 V.

Vergleicht man die Abscheidung von PANI auf unterschiedlichen Substraten (ITO-Glas, ITO P20, ITO P3) bei ansonsten identischen Parametern, so ist zu erkennen, dass im Film mit der höchsten spezifischen Oberfläche am meisten PANI abgeschieden wird (s. Abbildung 6.16).

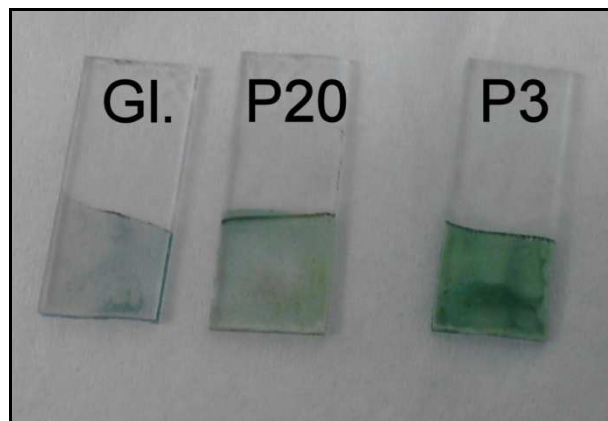


Abbildung 6.16: Foto von PANI abgeschieden auf einem ITO-Glassubstrat (Gl.), in einem P20-templatierten (P20) und in einem P3-templatierten ITO-Film (P3). Abscheidungsbedingungen für alle Filme: 0,6 V bei 51 s Abscheidungsdauer.

Die Inhomogenität der Färbung lässt sich im Falle der templatierten Filme auf leichte Variationen in der Schichtdicke der ITO-Filme zurückführen. Im Falle des ITO-Glases kommt die Inhomogenität jedoch von zu geringer Adhäsion des Polymers am Substrat. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass PANI tatsächlich in die Poren eingebaut wird. Außerdem zeigt sich ein deutlicher Vorteil der porösen Elektroden. Es lässt sich nicht nur mehr Material in der gleichen Zeit abscheiden, sondern dieses ist auch noch durch den Einbau in die poröse Matrix fester gebunden und lässt sich nicht mehr abtrennen.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass PANI als geschlossene Schicht auf dem Film abgeschieden wird (Abbildung 6.17). Um jedoch auch einen Eindruck der Verteilung des PANIs innerhalb der ITO-Schichten zu bekommen und um zu belegen, dass das Polymer auch in den Poren abgeschieden wird, wurden TOF-SIMS-Messungen durchgeführt (s. Abbildung 6.18).

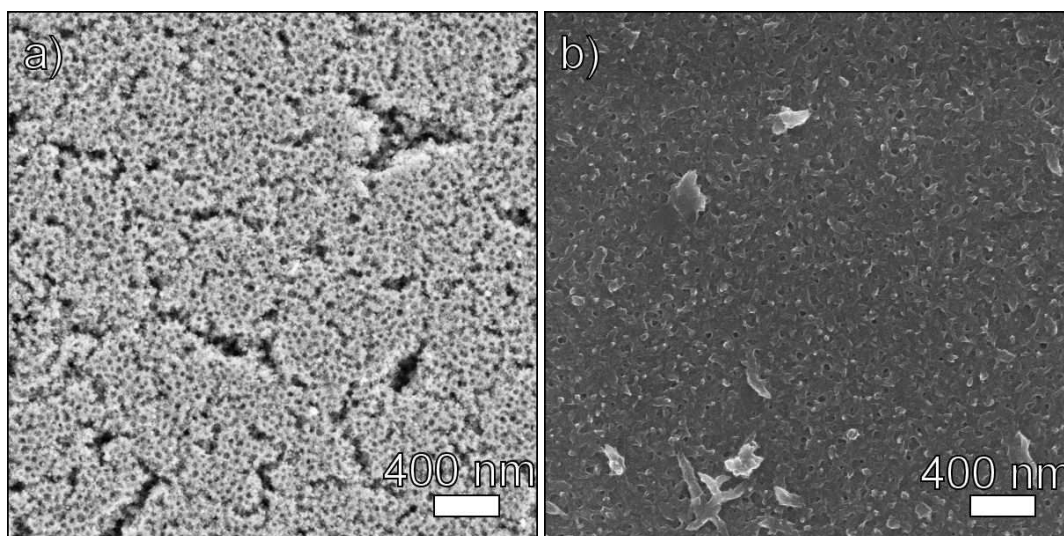


Abbildung 6.17: REM-Aufnahmen eines P20-templatierten ITO-Films a) vor und b) nach Abscheidung von PANI.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde das Sn-Signal nicht mit abgebildet. Es verhält sich jedoch komplett analog zum In-Signal. Insgesamt lässt sich die Abbildung in drei Teile einteilen. Diese entsprechen den drei verschiedenen Materialien, die besputtert wurden. Zuoberst befindet sich das ITO/PANI-Hybridmaterial. Die Signale für In⁻ und C₆H₇N⁻ steigen zunächst an. Auch das Kohlenstoff-Signal steigt an. Es ist auffällig, dass das Signal für Si⁻ ebenfalls stark zunimmt. Vermutlich handelt es sich dabei um eine Verunreinigung, die durch partielles Anlösen des Glases des Substrats und des Reaktionsgefäßes unter sauren Bedingungen (Abscheidung PANI) entsteht. Die gelöste Si-Verbindung wird scheinbar innerhalb des ITO-Filmes mit abgeschieden. Es sollte jedoch auch erwähnt werden, dass Silicium sehr leicht ionisiert werden kann und daher bereits äußerst geringe Mengen auf einfache Art und Weise detektiert werden

können. Aus diesem Grund sollte die Verunreinigung nicht überbewertet werden. Das Signal für Indium erreicht nach *ca.* 180 s einen konstanten Wert. Da sowohl C^- als auch $C_6H_7N^-$ ab diesem Zeitpunkt abnehmen, wurde daraus geschlossen, dass die dichte ITO-Schicht des Substrates erreicht wurde (2. Bereich). Bis *ca.* 720 s bleiben alle Werte relativ konstant. Lediglich das Kohlenstoffsignal nimmt ab. Nach 720 s Sputter-Zeit nimmt das Si-Signal drastisch zu, während In^- stark abnimmt. Dies belegt, dass das Glassubstrat erreicht wurde (3. Bereich). Ein Rückschluss auf die Schichtdicken konnte anhand von Profilometrie-Messungen (ITO/PANI) und anhand von Herstellerangaben (ITO-Glas) getroffen werden. So wurden die Sputter-Zeiten nachträglich mit Schichtdicken korreliert, was im oberen Teil der Abbildung 6.18 dargestellt ist.

Mesoporöser ITO-Film mit PANI (80 nm)

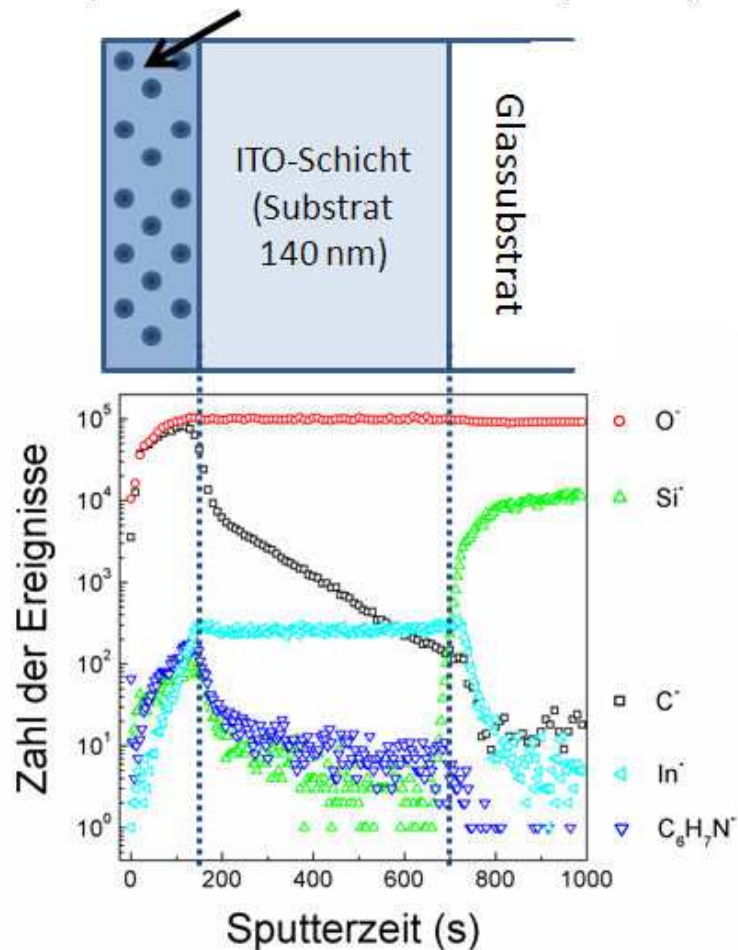


Abbildung 6.18: TOF-SIMS-Aufnahme eines P3-templatierten ITO-Films, in dem PANI abgeschieden wurde. In der oberen Abbildung sind die ungefähren Größenverhältnisse dargestellt. Es sei angemerkt, dass die Sputter-Zeit nicht mit der Schichtdicke korreliert werden kann, da drei verschiedene Materialien (ITO + PANI, dichte ITO-Schicht, Glas), die allesamt unterschiedliche Abtragungsgeschwindigkeiten aufwiesen, besputtert wurden. Das Signal von Sn^- wurde der Übersichtlichkeit halber nicht mit aufgeführt. Es verhält sich jedoch völlig analog zum In^- -Signal.

Auf diese Weise kann gezeigt werden, dass sich die mesoporösen ITO-Filme hervorragend als Elektrodenmaterialien eignen. Es entsteht ein stabiles ITO/PANI-Hybridmaterial, das eine über viele Zyklen hinweg stabile Elektroaktivität zeigt. Für eine Anwendung als Superkondensator sollten jedoch noch die Abscheidungsbedingungen optimiert werden. In dieser Arbeit wurden die Poren vollständig gefüllt. Über die Wahl der geeigneten Parameter sollte es jedoch auch möglich sein, ähnlich wie beim ZnO (vgl. Abschnitt 6.4), die Porenwände mit PANI auszukleiden und dennoch ein gut verknüpftes, poröses Netzwerk zu erhalten.

6.7 Zusammenfassung der untersuchten Anwendungsfelder mesoporöser ITO-Filme

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente hatten zum Ziel, die mesoporösen TCO-Filme als potentielle Trägermaterialien für elektrochemische Anwendungen zu untersuchen. Insbesondere ergaben sich Einblicke für den Einsatz in der Sensorik, für Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen und als eventuelle Superkondensatoren. In einer Kooperation konnte ein Biosensor auf Basis der porösen Filme entwickelt werden. In den anderen Bereichen sind jedoch noch Verbesserungen notwendig, um die ITO-Filme als konkurrenzfähige Materialien zu etablieren.

Nichtsdestotrotz konnte auf verschiedenste Weise gezeigt werden, dass die Möglichkeiten der Post-Funktionalisierung äußerst vielseitig sind. Sowohl ionische, als auch kovalente und elektrochemische Funktionalisierungen sind möglich, die eine Vielzahl an möglichen Hybridmaterialien ergeben können. Aufgrund der Transparenz ergibt sich für all diese Materialien die elegante Option der spektroskopischen Charakterisierung, die die elektrochemischen Untersuchungen sinnvoll ergänzen.

Die hier dargestellten Ergebnisse sind lediglich als Startpunkt für weitere Experimente zu sehen, die sowohl zur Verbesserung der bisher erzielten Resultate führen können oder ganz neue Wege gehen.

7 Zusammenfassung

In der vorgelegten Arbeit wurden zunächst generelle Methoden zur Herstellung und Mesostrukturierung von ITO- und ATO-Filmen sowie Fasern beschrieben. Die sorgfältige Charakterisierung der Materialien stand dabei zunächst im Vordergrund und ermöglichte Aussagen über Reproduzierbarkeit und struktureller Homogenität der unterschiedlichen Materialien. Der breite, generierte Datensatz ermöglichte einen allumfassenden Vergleich der hergestellten Materialien und erlaubte damit die Auswahl eines geeigneten Modellsystems für die Untersuchung poröser TCOs in neuen potentiellen Anwendungsfeldern.

Als erstes Ergebnis bleibt dabei festzuhalten, dass die mesoporösen ITO-Filme, die über molekulare Vorläuferverbindungen hergestellt wurden, im Vergleich zu den TCO-Nanofasern und -Nanopartikeln die besten Eigenschaften hinsichtlich möglicher Anwendungen zeigen. Sie lassen sich vergleichsweise leicht templatieren und in die gewünschte Form bringen, was sie deutlich von den anderen Materialien abhebt. Auch sind durch die Verwendung der neuartigen PIB-PEO-Template erstmals Porengrößen bis zu *ca.* 40 – 50 nm zugänglich geworden.

Die ausführliche Strukturaufklärung, die Bestimmung der genauen chemischen Zusammensetzung und die Ermittlung der spezifischen Oberfläche stellten Schlüsselparameter für die folgende elektrochemische Charakterisierung dar. Sorptionsmessungen ergaben spezifische Oberflächen der Filme von $254 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$ für ITO P3 und $140 \text{ m}^2\text{cm}^{-3}$ für ITO P20. Das zeigt, dass das kleinere Templat (P3) eine höhere Oberfläche generiert, was zu erwarten war. Als positive Rückkopplung wurden die Ergebnisse aus der Physisorption, die gerade für mesoporöse Dünnschichten äußerst anspruchsvoll und nicht trivial ist, durch elektrochemische Messungen abgesichert. Die Zyklovoltammetrie an Ferrocen-funktionalisierten ITO-Filmen zeigte ein Verhältnis der Oxidationssignale von ITO P3 zu ITO P20 von 1,8:1. Dies entspricht gerade genau dem Verhältnis der spezifischen Oberflächen aus der Physisorption. Es handelt sich dabei zwar nicht um eine absolute Methode, jedoch zeigt sich dadurch, dass die Mesostrukturen im gleichen Maße sowohl Gasmoleküle adsorbieren können als auch durch deutlich größere Moleküle chemisch post-funktionalisiert werden können, was ein elementares Zwischenergebnis der Studie darstellt.

Durch die reduktive Nachbehandlung ließen sich die Leitfähigkeiten der ITO-Filme um rund eine Größenordnung verbessern. Generell zeigte sich ein Einfluss der Mesostruktur auf die Leitfähigkeit. Sie ist für die P20-templatierten ITO Filme deutlich höher, was auf die dickeren Porenstege zurückführbar ist. Eine solche Untersuchung war bisher nicht durchführbar und spiegelt daher ein besonderes Ergebnis dieser Arbeit wider.

Die vorgestellten mesoporösen ITO-Filme lassen sich mit einer Vielzahl von Methoden nachbehandeln. So sind kovalente aber auch ionische Bindungen sowie elektrochemische Funktionalisierungen an der Oberfläche des ITOs möglich. Dadurch lassen sich zahlreiche elektroaktive, optoelektroaktive oder auch biologisch aktive Spezies anbringen. So konnten Hybridmaterialien hergestellt werden, die nicht nur aufgrund der Mesoporosität über verbesserte Aktivität verfügten, sondern teilweise sogar erhöhte chemische und mechanische Stabilität aufwiesen.

Die so erhaltenen Hybridfilme generierten wertvolle neue Einblicke in den Bereichen der Photovoltaik, der Biosensorik und auch elektrochromer Anwendungen. Diese Beispiele belegen nicht nur die vielseitige Einsetzbarkeit mesoporöser TCOs, sondern auch generell ihre Funktionalität als Elektrodenmaterial, was Ziel dieser Arbeit war.

Durch die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen Porosität und elektrischer Leitfähigkeit in mesoporösen TCOs konnte darüber hinaus auch noch ein fundamentalerer Beitrag zum Forschungsgebiet der transparenten Leiter beigesteuert werden.

8 Appendix

8.1 Abkürzungsverzeichnis

APTES	3-Aminopropyltriethoxysilan
ATO	Antimon-dotiertes Zinnoxid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DCC	Dizyklohexylcarbodiimid
DSSC	Farbstoff-sensibilisierte Solarzelle
FC	Ferrocen
HRTEM	Hochauflösende TEM
ITO	Zinn-dotiertes Indiumoxid
KLE	Kraton
MAPTMS	3-Methylaminopropyltrimethoxysilan
P3	PIB-PEO 3000
P20	PIB-PEO 20000
PEO	Polyethylenoxid
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
PVP	Polyvinylpyrrolidon
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAXS	Kleinwinkel-Röntgenstreuung,
SCCM	Standard-Kubikzentimeter pro Minute
TCO	Transparentes leitfähiges Oxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung

8.2 Experimentalteil

8.2.1 Übersicht der Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Indiumacetylacetonat	99,99+%	Sigma-Aldrich
Zinntetrachlorid	99%	Sigma-Aldrich
Antimontrichlorid	99+%	Sigma-Aldrich
Eosin Y	99%	Sigma-Aldrich
Ferrocencarbonsäure	97%	Sigma-Aldrich
MAPTMS	95%	alfa aesar
APTES	97%	alfa aesar
P3	/	BASF
P20	/	BASF
Benzylalkohol	99%	Grüssing
PEO	99%	alfa aesar

8.2.2 Herstellung mesostrukturierter TCO-Filme aus molekularen Vorläuferverbindungen

ITO-Filme aus molekularen Vorläuferverbindungen

In ein kleines Glasgefäß wurden 442 mg (1 mmol) Indiumacetylacetonat ($\text{In}(\text{acac})_3$) abgewogen und unter vorsichtigem Heizen mit einer Heißpistole in 1,5 mL THF und 1,5 mL Aceton gelöst. Nachdem die klare Lösung wieder abgekühlt war, wurden mit einer Spritze 30 mg (0,1 mmol) Zinntetrachlorid (SnCl_4) zugegeben. Um beim Tauchbeschichtungsverfahren homogenere Filme zu erhalten, wurde anschließend noch 1 g 1-Methoxyethanol hinzugegeben.

Für templatierte Filme wurde zu dieser Lösung lediglich eine sehr geringe Menge an Templat (≤ 1 mg P3 oder P20) zugegeben, um für bessere Adhäsion an den Substraten zu sorgen. Templatierte ITO-Filme wurden erhalten, indem zu der Ausgangslösung noch 30 wt.% P3 bzw. P20 hinzugegeben wurden. Die Angabe in wt.% bezieht sich dabei auf den prozentualen Massenanteil an Polymer bezüglich der Gesamtmasse (Polymer + entstehendes Oxid).

$$\frac{m(\text{Polymer})}{m(\text{Polymer}) + m(\text{Oxid})} \approx 29 - 30 \text{ wt.}\%$$

Gleichung 8.1

Die Suspensionen wurden anschließend *ca.* 15 min im Ultraschallbad behandelt, was zu klaren Lösungen führte, die jedoch vor der Verwendung in der Tauchbeschichtung nochmals durch einen Spritzenfilter filtriert wurden.

Für die Tauchbeschichtung wurden ITO-beschichtete Glassubstrate sowie Glas- und Siliciumsubstrate verwendet. Alle Substrate wurden vorher mit Ethanol gewaschen, abgetrocknet und mit Druckluft von Rückständen befreit.

Zur Herstellung der Filme wurden die Substrate in die Lösung der Vorläuferverbindungen getaucht, bei geringen relativen Luftfeuchtigkeiten ($\leq 20\%$) mit definierter Geschwindigkeit (10 mm s^{-1}) wieder herausgezogen und 2 min getrocknet. Anschließend wurden die Filme in einem Ofen bei 80°C für 1 h getrocknet und danach innerhalb von 4 h auf 300°C erhitzt, wo sie für 12 h gehalten wurden. Im abschließenden Schritt wurden die Filme mit einer Temperaturrampe von $10^\circ\text{C min}^{-1}$ auf die gewünschte Endtemperatur erhitzt und dann sofort aus dem Ofen entfernt. Auf diese Weise wurden homogene Filme mit Schichtdicken von 100 bis 150 nm erhalten.

ATO-Filme aus molekularen Vorläuferverbindungen

Es wurde eine leicht modifizierte Syntheseroute nach Wang *et al.* beschritten.^[96] 0,27 mL (2,31 mmol) SnCl_4 wurden starkem unter Rühren in 5 mL Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 130 mg $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (5,10 mmol) gegeben. 180 mg P3 (30 wt.%) wurden in 4 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurden beide Lösungen vereinigt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Tauchbeschichten (analog wie für ITO beschrieben) wurden die Filme 12 h bei 100°C und 2 h bei 200°C im Ofen getempert, dann innerhalb von 100 min auf 300°C geheizt und 8 h bei dieser Temperatur belassen. Zur abschließenden Kalzinierung wurden die Filme mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C min}^{-1}$ auf 550°C erhitzt, bei Erreichen der Temperatur sofort aus dem Ofen entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

8.2.3 Herstellung von ATO-Nanopartikeln

Zur Herstellung von ATO-Nanopartikeln wurde eine Syntheseroute nach Ba *et al.* für Zinnoxid-Nanopartikel verwendet.^[101] Dazu wurden 2,23 g SnCl_4 (1,0 mL, 8,5 mmol) vorsichtig unter starkem Rühren zu 15 mL BnOH hinzuge tropft. Zu dieser Lösung wurden 193 mg SbCl_3 (0,085 mmol) gelöst in 5 mL BnOH hinzugegeben. Die Mischung wurde bei 105°C für 18 h gerührt. Dabei änderte sich die Farbe von farblos nach braun und ein ebenfalls brauner Feststoff fiel aus. Nach Ende der Reaktionszeit wurde die überschüssige, bräunliche Lösung abgegossen und der braune Feststoff von der Gefäßinnenwand und dem Gefäßboden abgekratzt, zweimal

mit 10 mL Aceton gewaschen sowie anschließend in 5 bis 10 mL THF redispergiert. Durch Zugabe weniger Tropfen Wasser (< 200 mg) wurde eine klare, tiefbraune Dispersion mit einem Feststoffgehalt von bis zu 15 wt.% erhalten.

8.2.4 Elektrospinnen von TCO-Fasern

Da die Fasermatten beim Kalzinieren stark schrumpften und rissen, wurden die Substrate, die für das Elektrospinnen verwendet wurden, zunächst mit verdünnten Polymerlösungen vorbehandelt, die beim Temperaturprogramm den mechanischen Stress verringern sollten. Als beste Methode erwies sich die Verwendung einer 1 wt.%igen Lösung von PVP für die Tauchbeschichtung. Die Rücklaufgeschwindigkeit betrug dabei 10 mm s^{-1} und die relative Luftfeuchtigkeit *ca.* 20%. Die beschichteten Substrate wurden anschließend bei maximal 80°C für *ca.* 30 min getrocknet und anschließend für das Elektrospinnen verwendet.

ITO-Fasern

Für das Elektrospinnen wurden 500 mg $\text{In}(\text{acac})_3$ in 500 mg DMF und 500 mg Methanol unter vorsichtigem Erhitzen gelöst und mit 40 mg SnCl_4 versetzt. Anschließend wurden 600-800 mg einer 15 wt.% Polyvinylpyrrolidon-Lösung (PVP) in Methanol hinzugegeben. Je nach Menge an PVP ließ sich der Faserdurchmesser einstellen. Als Spinnparameter wurde ein Abstand zwischen Spritzenkanüle und Kollektor von 10 cm bei einer Spannung von 10 kV gewählt. Es wurde sowohl auf Glas- und Silicium- als auch auf ITO-Glassubstrate gesponnen. Zum Entfernen der PVP-Fasern und zur Kalzinierung der Vorläuferverbindungen wurden die gelblichen Fasermatten 30 min bei 550°C behandelt.

ATO-Fasern

ATO-Fasern wurden nach einem Rezept von Rainer Ostermann hergestellt. Dazu wurden zunächst 200 mg konzentrierte HCl in 12 g EtOH gegeben. Anschließend wurden 980 mg SnCl_4 und 65 mg SbCl_3 hinzugefügt. Diese Lösung wurde in 2,5 g NH_3 getropft und so lange zentrifugiert und mit je 5 mL Wasser gewaschen, bis der Feststoff eine gelbliche Farbe annahm. Dies war bei einer Rotation von 7 krpm für 3-5 min nach *ca.* 3 bis 5 Durchgängen der Fall. Der gelbliche Feststoff wurde in 500 mg Wasser und 1 g Et_2NH redispergiert. War die Dispersion noch etwas trüb, wurden noch einige Tropfen Wasser und/oder Tetramethylammoniumhydroxid hinzugefügt.

Anschließend wurden 600-800 mg einer 15 wt.% Polyvinylpyrrolidon-Lösung (PVP) in Methanol hinzugegeben. Je nach Menge an PVP ließ sich der Faserdurchmesser einstellen. Als Spinnparameter wurde ein Abstand zwischen Spritzenkanüle und Kollektor von 10 cm bei einer Spannung von 10 kV gewählt. Es wurde sowohl auf Glas- und Silicium- als auch auf ITO-Glassubstrate gesponnen.

Zum Entfernen der PVP-Fasern und zur Kalzinierung der Vorläuferverbindungen wurden die Fasern 30 min bei 550 °C behandelt und ergaben so bläuliche Fasermatten.

8.2.5 Elektrochemische Post-Funktionalisierung

Elektrochemische Post-Funktionalisierung mit Preußisch Blau

Die elektrochemische Abscheidung und Untersuchung von Preußisch Blau in den mesoporösen ITO-Filmen erfolgte mit einem Autolab 12 Potentiostaten (GPES Software) von Eco Chemie und mit einem Cary 4000 Varian UV/Vis-Spektrometer.

Die Apparatur bestand aus einem Dreielektroden-Aufbau mit Platindraht als Gegen- und einem mesoporösen ITO-Film als Arbeitselektrode sowie einer Silber/Silberchlorid-Elektrode als Referenz.

Preußisch Blau wurde bei einem Strom von $40 \mu\text{Acm}^{-2}$ für 240 s aus einer wässrigen Lösung von 0,05 M HCl, 0,05 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und 0,05 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Die Messung der Elektrochromie wurde in einer Küvette ebenfalls mit Dreielektrodenaufbau gemessen. Die Spannung wurde zwischen 0,6 und -0,2 variiert und die Transmission gemessen. ^[131]

Elektrochemische Post-Funktionalisierung mit Polyanilin (PANI)

Die elektrochemische Polymerisation von Anilin in den mesoporösen ITO-Filmen erfolgte mit einem Versastat 3 Potentiostaten von Ametek in Kombination mit der Software Versastudio. Als Arbeitselektrode diente erneut ein mesoporöser ITO-Film, als Gegenelektrode ein Platindraht und als Referenz ein Silberdraht. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von Anilin (0,3 M) und Schwefelsäure (1 M) in Wasser verwendet. Die Abscheidungspotentiale wurden zwischen 0 und 0,7 V variiert. Das elektrochrome Verhalten wurde mit dem gleichen Dreielektrodenaufbau in einer 0,5 M Lösung von LiClO_4 in Acetonitril zwischen -0,3 und 1,4 V untersucht. Als UV/Vis-Spektrometer diente dabei ein uvikon von Goebel.

8.3 Verwendete Geräte

Charakterisierung von ITO-Filmen und Fasern durch Impedanzspektroskopie

Die Änderung der Leitfähigkeit beim Kalzinieren und reduktiven Nachbehandeln der ITO-Fasern und -Filme wurde durch in-situ-Leitfähigkeitsmessungen verfolgt. Dazu wurden Goldelektroden (5 x 5 mm, Abstand 1 mm) auf die entsprechenden Substrate aufgedampft und mit Pt-Draht und Silberleitlack kontaktiert (Fotos s. Abbildung 3.4). Strom-Spannungskurven wurden mit einem Keithley 6517A aufgenommen (Stromquelle: Keithley 224). Die Impedanzmessungen wurden mit einer Zahner IM6 Messbrücke durchgeführt. Alle Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Gasatmosphären (H_2/Ar , Luft) durchgeführt. Die Sauerstoffaktivität wurde über einen Zirkondioxid-basierten Sauerstoffsensor überwacht.

Röntgendiffraktometrie (XRD)

XRD-Messungen wurden an einem PANalytical X'pert Pro. ($\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 154.18 \text{ pm}$) ausgestattet mit einem X'Celerator-Zähler durchgeführt. Weitwinkelmessungen im Bereich von $25 - 55^\circ$ (2θ) und Kleinwinkelmessungen im Bereich $0.5 - 4^\circ$ (2θ) wurden aufgenommen.

Elektronenmikroskopische Messungen (SEM, TEM, HRTEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde an einem Leo Gemini 982, an einem Jeol JSM-7500F und später an einem Merlin von Zeiss durchgeführt. Die Filme mussten für die Untersuchungen nicht weiter behandelt werden (z. B. Bedampfung mit Platin oder Gold).

TEM- und HRTEM-Aufnahmen entstanden an einem Jeol JEM-2100F.

Time-of-flight Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)

Die chemische Zusammensetzung der Filme wurde über ein TOF-SIMS 5 der ION-TOF GmbH ermittelt. Bi^+ -Ionen bei 0.5 kV wurden für den Sputterprozess verwendet.

Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

XPS-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer 5600ci Spektrometer mit einer Aluminiumquelle (1486,6 eV) bei 350 W aufgenommen. Der Arbeitsdruck betrug $< 5 \cdot 10^{-8}$ Pa. Die Standardabweichung betrug 0,15 eV. Tiefenprofile wurden durch Ar⁺-Sputtern bei 3 kV mit einem Argon-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ Pa aufgenommen. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Abgleich mit der NIST XPS-Datenbank.^[93]

8.4 Literatur

1. D. S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, Springer US, Boston, MA, 2010.
2. K. H. Wedepohl, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**, 1217-1232.
3. US Geological Survey 2012, <http://minerals.usgs.gov>, 2012.
4. Frost & Sullivan, www.electronics.frost.com, 2012.
5. A. Thomas, H. Schlaad, B. Smarsly, and M. Antonietti, *Langmuir*, 2003, **19**, 4455-4459.
6. C. Goebbert, H. Bisht, N. Al-Dahoudi, R. Nonninger, and M. A. Aegerter, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **19**, 201-204.
7. J. Haetge, P. Hartmann, K. Brezesinski, J. Janek, and T. Brezesinski, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 4384-4393.
8. S. Chappel, L. Grinis, A. Ofir, and A. Zaban, *Journal of Physical Chemistry. B*, 2005, **109**, 1643-1647.
9. D. Fattakhova-Rohlfing, T. Brezesinski, J. Rathouský, A. Feldhoff, T. Oekermann, M. Wark, and B. Smarsly, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 2980-2983.
10. S. Frasca, T. von Graberg, J.-J. Feng, A. Thomas, B. M. Smarsly, I. M. Weidinger, F. W. Scheller, P. Hildebrandt, and U. Wollenberger, *ChemCatChem*, 2010, **2**, 839-845.
11. A. Walsh, J. Da Silva, S.-H. Wei, C. Körber, A. Klein, L. Piper, A. DeMasi, K. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D. Payne, A. Bourlange, and R. Egdell, *Physical Review Letters*, 2008, **100**, 167402.
12. T. Minami, *Semiconductor Science and Technology*, 2005, **20**, S35-S44.
13. A. L. Dawar and J. C. Joshi, *Journal of Materials Science*, 1984, **19**, 1-23.
14. D. C. Look, *Materials Science and Engineering B*, 2001, **80**, 383-387.
15. R. Maity and K. K. Chattopadhyay, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**, 597-606.
16. P. D. C. King and T. D. Veal, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, **23**, 334214.
17. A.-W. Maue, *Zeitschrift für Physik*, 1935, **94**, 717-741.
18. W. Mönch, *Reports on Progress in Physics*, 1990, **53**, 211-278.
19. W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin, 2001.
20. F. G. Allen and G. W. Gobeli, *Physical Review*, 1962, **127**, 150-158.
21. W. Mönch, P. Koke, and S. Krueger, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1981, **19**, 313-318.
22. S. P. Svensson, J. Kanski, T. G. Andersson, and P. O. Nilsson, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1984, **2**, 235-239.
23. W. E. Spicer, I. Lindau, P. E. Gregory, C. M. Garner, P. Pianetta, and P. W. Chye, *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1976, **13**, 780-785.
24. P. P. Edwards, a Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, and R. M. Perks, *Dalton transactions (Cambridge, England): 2003*, 2004, 2995-3002.
25. T. S. Moss, *Proceedings of the Physical Society B*, 1954, **67**, 775-782.

-
26. E. Burstein, *Physical Review*, 1954, **93**, 632-633.
 27. F. Fuchs and F. Bechstedt, *Physical Review B*, 2008, **77**, 155107.
 28. S. P. Harvey, T. O. Mason, Y. Gassenbauer, R. Schafraneck, and A. Klein, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2006, **39**, 3959-3968.
 29. G. Frank and H. Köstlin, *Applied Physics A*, 1982, **27**, 197-206.
 30. N. Yamada, I. Yasui, Y. Shigesato, H. Li, Y. Ujihira, and K. Nomura, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2000, **39**, 4158-4163.
 31. G. B. González, J. B. Cohen, J.-H. Hwang, T. O. Mason, J. P. Hodges, and J. D. Jorgensen, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, 2550-2555.
 32. H. Bisht, H. Eun, A. Mehrtens, and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 1999, **351**, 109-114.
 33. G. Frank, H. Köstlin, and A. Rabenau, *Physica Status Solidi (a)*, 1979, **52**, 231-238.
 34. S. Lany and A. Zunger, *Physical Review Letters*, 2007, **98**, 2-5.
 35. Y. Gassenbauer, R. Schafraneck, A. Klein, S. Zafeiratos, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, and R. Schlögl, *Physical Review B*, 2006, **73**, 245312.
 36. J.-H. Hwang and T. O. Mason, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1998, **207**, 21-38.
 37. S. Lany and A. Zunger, *Physical Review Letters*, 2007, **98**, 2-5.
 38. A. K. Singh, A. Janotti, M. Scheffler, and C. G. van de Walle, *Physical Review Letters*, 2008, **101**, 1-4.
 39. S. Limpijumnong, P. Reunchan, A. Janotti, and C. van de Walle, *Physical Review B*, 2009, **80**, 1-4.
 40. J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, *Journal of Applied Physics*, 1977, **48**, 3524-3531.
 41. G. W. Tomlins, J. L. Routbort, and T. O. Mason, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**, 117.
 42. L.-M. Tang, L.-L. Wang, D. Wang, J.-Z. Liu, and K.-Q. Chen, *Journal of Applied Physics*, 2010, **107**, 083704.
 43. A. Eftekhari, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
 44. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, and T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**, 603-619.
 45. H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka, and N. Tanaka, *Journal of chromatography. A*, 1997, **762**, 135-146.
 46. S. Sen, J. D. Thomin, S. K. Kumar, and P. Keblinski, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4059-4067.
 47. H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, and G. A. Ozin, *Nature*, 1996, **379**, 703-705.
 48. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, and H. Fan, *Advanced Materials*, 1999, **11**, 579-585.
 49. B. Smarsly and M. Antonietti, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, **2006**, 1111-1119.
 50. J. Haetge, C. Suchomski, and T. Brezesinski, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 11619-11626.
 51. D. Zhao, P. Yang, N. Melosh, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Advanced Materials*, 1998, **10**, 1380-1385.
 52. A. Greiner and J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2007, **46**, 5670-703.
 53. J. H. Wendorff, S. Agarwal, and A. Greiner, *Electrospinning: Materials, Processing, and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012.

-
54. V. Müller, M. Rasp, J. Rathouský, B. Schütz, M. Niederberger, and D. Fattakhova-Rohlfing, *Small*, 2010, **6**, 633-7.
55. J. Puetz and M. A. Aegerter, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 4495 - 4501.
56. A. Solieman, A. H. Moharram, and M. A. Aegerter, *Applied Surface Science*, 2010, **256**, 1925-1929.
57. M. Groenewolt, T. Brezesinski, H. Schlaad, M. Antonietti, P. W. Groh, and B. Iván, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 1158-1162.
58. Y. Wang, I. Djerdj, B. Smarsly, and M. Antonietti, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 3202-3209.
59. A. H. M. Z. Alam, Y. Takashima, K. Sasaki, and T. Hata, *Thin Solid Films*, 1996, **279**, 131-134.
60. K. S. Yoo, S. H. Park, and J. H. Kang, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, **108**, 159-164.
61. P. Biswas, A. De, N. Pramanik, P. Chakraborty, K. Ortner, V. Hock, and S. Korder, *Materials Letters*, 2003, **57**, 2326-2332.
62. C. Goebbert, R. Nonninger, M. A. Aegerter, and H. Schmidt, *Thin Solid Films*, 1999, **351**, 79-84.
63. N. Al-Dahoudi and M. Aegerter, *Thin Solid Films*, 2006, **502**, 193-197.
64. D. Yu, W. Yu, D. Wang, and Y. Qian, *Thin Solid Films*, 2002, **419**, 166-172.
65. A. Reindl, M. Mahajeri, J. Hanft, and W. Peukert, *Thin Solid Films*, 2009, **517**, 1624-1628.
66. G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, G. Rizzo, N. Pinna, M. Niederberger, and J. Ba, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, **130**, 222-230.
67. M. Reidinger, M. Rydzek, C. Scherdel, M. Arduini-Schuster, and J. Manara, *Thin Solid Films*, 2009, **517**, 3096-3099.
68. V. Srinivasan and J. W. Weidner, *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144**, 210-213.
69. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastré, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 626.
70. E. Brillas and P.-L. Cabot, *Trends in Electrochemistry and Corrosion at the Beginning of the 21st Century*, Publicacions Universitat de Barcelona, Barcelona, 2004.
71. A. Doménech-Carbó, M. T. Doménech-Carbó, J. V. Gimeno-Adelantado, and F. Bosch-Reig, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**, 1552-61.
72. A. Doménech, M. T. Doménech-Carbó, M. S. del Río, and M. L. V. Agredos Pascual, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, **13**, 869-878.
73. A. Doménech-Carbo, *Electrochemistry of Porous Materials*, CRC Press, Boca Raton, 2010.
74. F. Scholz and B. Lange, *Trends in Analytical Chemistry*, 1992, **11**, 359-367.
75. N. Hirose and A. R. West, *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**, 1633-1641.
76. A. F. Diaz and K. Kanazawa, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979, 635-636.
77. K. K. Kanazawa, a. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, and G. B. Street, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1979, 854.
78. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, *Polymer*, 1977, 578-580.
79. A. Karyakin, *Electropolymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010.
80. A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, and W.-Y. Lee, *J. Electroanal. Chem*, 1981, **129**, 115-132.
81. A. J. Bard, M. Stratmann, and H. J. Schäfer, *Encyclopedia of Electrochemistry, Volume 8, Organic Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2004.

-
82. J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, and S. Ludwigs, *Chemical Reviews*, 2010, **110**, 4724-71.
 83. J. Heinze, A. Rasche, M. Pagels, and B. Geschke, *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2007, **111**, 989-97.
 84. M. Skompska, M. Vorotyntsev, M. Refczynska, J. Goux, E. Lesniewska, G. Boni, and C. Moise, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 2108-2119.
 85. H. Zhou, H. Chen, S. Luo, G. Lu, W. Wei, and Y. Kuang, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2005, **9**, 574-580.
 86. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 2. Auflage., 2010.
 87. V. Müller, M. Rasp, G. Stefanic, J. Ba, S. Günther, J. Rathouský, M. Niederberger, and D. Fattakhova-Rohlfing, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 5229-5236.
 88. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 85th edn.
 89. M. Klotz, P.-A. Albouy, A. Ayrat, C. Ménager, D. Grosso, A. Van der Lee, V. Cabuil, F. Babonneau, and C. Guizard, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 1721-1728.
 90. N. K. Raman, M. T. Anderson, and C. J. Brinker, *Chemistry of Materials*, 1996, **8**, 1682-1701.
 91. J. Ba, D. Fattakhova Rohlfing, A. Feldhoff, T. Brezesinski, I. Djerdj, M. Wark, and M. Niederberger, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 2848-2854.
 92. C. Suchomski, C. Reitz, K. Brezesinski, T. D. Sousa, M. Rohnke, K. ichi Iimura, J. Pedro, E. D. Araujo, and T. Brezesinski, *Chemistry of Materials*, 2011, **4**, 155-165.
 93. NIST, *X-ray Photoelectron Spectroscopy Database 20, Version 3.0*, 2011.
 94. M. Brumbach, P. A. Veneman, F. S. Marrikar, T. Schulmeyer, A. Simmonds, W. Xia, P. Lee, and N. R. Armstrong, *Langmuir*: *The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2007, **23**, 11089-99.
 95. C. Terrier, J. Chatelon, and J. Roger, *Thin Solid Films*, 1997, **295**, 95-100.
 96. Y. Wang, T. Brezesinski, M. Antonietti, and B. Smarsly, *ACS Nano*, 2009, **3**, 1373-1378.
 97. C. Terriera and J. A. Rogera, *Thin Solid Films*, 1995, **263**, 37-41.
 98. A. Aardvark, N. J. Mason, and P. J. Walker, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1998, **35**, 207-241.
 99. M. Niederberger, M. H. Bartl, and G. D. Stucky, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**, 4364-4370.
 100. D. Koziej, F. Fischer, N. Kränzlin, W. R. Caseri, and M. Niederberger, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**, 1097-1104.
 101. B. J. Ba, J. Polleux, M. Antonietti, and M. Niederberger, *Advanced Materials*, 2005, **17**, 2509-2512.
 102. G. McCarthy and J. Welton, *Journal of Powder Diffraction*, 1989, **4**, 156-159.
 103. D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, J. Wiley & Sons, New York, Second Edi., 1990.
 104. A. D. Battisti, S. Barison, S. Daolio, J. L. Va, U. D. Alicante, and A. D. Correos, *Transition*, 2004, 15976-15981.
 105. Y. Wang, I. Djerdj, B. Smarsly, and M. Antonietti, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 3202-3209.
 106. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corp., Eden Prairie, 1992.
 107. T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, a. R. Phani, M. Passacantando, and S. Santucci, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2009, **70**, 993-999.
 108. M. F. Bertino, B. Smarsly, A. Stocco, and A. Stark, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 1235-1240.

-
109. Z. Tebby, T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, C. Labrugère, and L. Hirsch, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3**, 1485-91.
110. A. Greiner and J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2007, **46**, 5670-703.
111. M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Götzhäuser, and A. Greiner, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 2384-2386.
112. R. Ostermann, R. Zieba, M. Rudolph, D. Schlettwein, and B. M. Smarsly, *Chemical Communications*, 2011, 1-3.
113. D. Li and Y. Xia, *Nano Letters*, 2004, **4**, 933-938.
114. J. T. McCann, D. Li, and Y. Xia, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 735.
115. M. G. Mason, L. S. Hung, C. W. Tang, S. T. Lee, K. W. Wong, and M. Wang, *Journal of Applied Physics*, 1999, **86**, 1688.
116. C. H. L. Weijtens, *Ph. D. Thesis*, 1990.
117. X. Guo, C. Pithan, C. Ohly, C.-L. Jia, J. Dornseiffer, F.-H. Haegel, and R. Waser, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 082110.
118. J.-. H. Hwang, D. S. McLachlan, and T. O. Mason, *J. Electroceram.*, 1999, **3**, 7-16.
119. P. A. Tipler, *Tipler Physik Spektrum-Verlag*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000.
120. L. J. van der Pauw, *Philips Research Reports*, 1958, **13**, 1-9.
121. N. Aldahoudi and M. Aegerter, *Thin Solid Films*, 2006, **502**, 193-197.
122. D. Fattakhova Rohlfing, J. Rathouský, Y. Rohlfing, O. Bartels, and M. Wark, *Langmuir*, 2005, **21**, 11320-9.
123. E. Martinez-Ferrero, D. Grosso, C. Boissière, C. Sanchez, O. Oms, D. Leclercq, A. Vioux, F. Miomandre, and P. Audebert, *Journal of Materials Chemistry*, 2006, **16**, 3762.
124. O. Sel, S. Sallard, T. Brezesinski, J. Rathouský, D. R. Dunphy, A. Collord, and B. M. Smarsly, *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**, 3241-3250.
125. S. Frasca, C. Richter, T. von Graberg, B. M. Smarsly, and U. Wollenberger, *Engineering in Life Sciences*, 2011, **11**, 554-558.
126. D. J. Milliron, I. G. Hill, C. Shen, a. Kahn, and J. Schwartz, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**, 572.
127. M. K. Beissenhertz, F. W. Scheller, W. F. M. Stöcklein, D. G. Kurth, H. Möhwald, and F. Lisdat, *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2004, **43**, 4357-60.
128. E. Gómez, A. Labarta, A. Llorente, and E. Vallés, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **517**, 63-68.
129. A. El, M. C. Leopold, R. Galligan, R. T. Robertson, S. S. Saavedra, K. El, and E. F. Bowden, *Delta*, 2002, **4**, 177-181.
130. L. Grinis, A. Ofir, S. Dor, S. Yahav, and A. Zaban, *Israel Journal of Chemistry*, 2008, **48**, 269-275.
131. K. Itaya, T. Ataka, and S. Toshima, *Journal of the American Chemical Society*, 1982, **104**, 4767-4772.

8.5 Publikationen, Patente und Präsentationen im Rahmen der Arbeit

8.5.1 Publikationen

- T. VON GRABERG, C. SEITZ, J. HAETGE, S. SALLARD, B. M. SMARSLY: „Mesoporous ITO thin film electrodes as supports for the electrochemical polymerization of aniline“, Manuskript in Vorbereitung.
- C. DUNKEL, M. WARK, T. OEKERMANN, T. VON GRABERG, B. M. SMARSLY, „Limits of ZnO electrodeposition in mesoporous tin doped indium oxide films in view of application in dye-sensitized solar cells“, Manuskript in Vorbereitung
- I. BOCHUKOV, T. VON GRABERG, B. SMARSLY, K. FOSTIROPOULOS: „Small Molecule Organic Solar Cells on Sol-Gel Processed Mesoporous Indium-Tin Oxide Anode“, *Journal of Physical Chemistry*, 2012, Manuskript eingereicht.
- J. M. WU, I. DJERDJ, T. VON GRABERG, B. M. SMARSLY: „Mesoporous MgTa2O6 thin films with enhanced photocatalytic activity: On the interplay between crystallinity and mesostructure“, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2012, **3**, 123-133.
- S. FRASCA, C. RICHTER, T. VON GRABERG, B. M. SMARSLY, U. WOLLENBERGER: „Electrochemical switchable protein-based optical device“, *Engineering in Life Sciences*, 2011, **6**, 554-558.
- T. VON GRABERG, P. HARTMANN, A. REIN, S. GROSS, B. SEELANDT, C. RÖGER, R. ZIEBA, A. TRAUT, M. WARK, J. JANEK, B. M. SMARSLY: „Mesoporous tin-doped indium oxide thin films: effect of mesostructure on electrical conductivity“, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2011, **12**, DOI: 10.1088/1468-6996/12/2/025005.
- S. FRASCA, T. VON GRABERG, J.-J. FENG, A. THOMAS, B. M. SMARSLY, I. M. WEIDINGER, F. W. SCHELLER, P. HILDEBRANDT, U. WOLLENBERGER: „Mesoporous Indium Tin Oxide as a Novel Platform for Bioelectronics“, *ChemCatChem*, 2010, **2**, 839-845.
- T. VON GRABERG, A. THOMAS, A. GREINER, M. ANTONIETTI: „Electrospun Silica-Polybenzimidazole Nanocomposite Fibers“, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2008, **293**, 815-819.

8.5.2 Patente

- Re-dispersable metal oxide nanoparticles and method of making them, Pub. No.: WO/2011/045223, BASF SE, R. Zieba, A. Traut, A. Seeber, C. Röger, B. Smarsly, T. Brezesinski, C. Weidmann, J. Haetge, B. Landschreiber, T. von Graberg, G. Garnweitner, C. Grote, 2011.

8.5.3 Präsentationen

- „Mesoporous transparent electrodes and their potential applications“ 24. Deutsche Zeolith-Tagung, Magdeburg, März 2012 (Vortrag).
- „Mesoporous tin-doped indium oxide thin films: effect of mesostructure on electrical conductivity“, Hybrid Materials 2011, Straßburg, März 2011 (Vortrag).
- „Temperature-dependent Impedance Measurements on Mesoporous ITO Thin Films“, 22. Deutsche Zeolith-Tagung, München, März 2010 (Poster).
- „Electrospun silica-polybenzimidazole nanocomposite fibers“, 21. Deutsche Zeolith-Tagung, Kiel, März 2009 (Poster).

8.6 Danksagung

Das Entstehen dieser Arbeit wurde von vielen Leuten unterstützt. Diesen gebührt an dieser Stelle ein besonderer Dank.

An erster Stelle möchte ich meinem Betreuer PROF. DR. BERND SMARSLY für seine Unterstützung und die Möglichkeit danken, diese Promotionsarbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu können.

Fruchtbare Kooperationen entstanden durch die Zusammenarbeit mit PROF. DR. SILVIA GROSS von der Università degli studi di Padua, DR. IGOR DJERDJ vom Ruđer Bošković Institute, STEFANO FRASCA von der Universität Potsdam, BRITTA SEELANDT und CHRISTIAN DUNKEL von der Leibniz Universität Hannover sowie IVELIN BOCHUKOV vom Helmholtz-Zentrum Berlin.

Doch auch ohne die Unterstützung meiner Büro- und Gruppenkollegen, Kicker- und Kaffeefreunden sowie all jenen, die mir die Zeit in Gießen, im 0815-Labor und drum herum verschönert haben, wäre die Entstehung dieser Arbeit nicht zum Vermöglichen geworden. Als da wären:

Mein einzig wahrer Büroteiler SIMONE MASCOTTONI <3

Die „alten Hasen“: SÉBASTIEN „OLF NANOMETER“ SALLARD, MESSI-RAINER, LAEM, HARA SENSEI,

Die Außenstelle Marburg Süd: DANI, CLAAS, JAN

Das Ehepaar Reitz: CHRISTIAN und CHRISTOPH

Meine lieben Sklaven: BERNI, ALI, SVEN und CHRISBROPH

Neben jenen führten auch inspirierende wissenschaftliche Diskussionen mit vielen weiteren Kollegen - teilweise bis spät in die Nacht - zu erstaunlichen Beiträgen zur Arbeit: STEPHPHIE, SCHRÖDER, CHRISTIAN S., ALBANO CARRISI, CHRISTIAN WÜRSTEL, STEFFI, ANDREAS, SILKE, TASCHA, CINDY, MARCUS, MATZE, KRISTIN T., KRISTIN F., BUSCHI, KALLE, JOCKEL, ALEX, TIMO, NASTI, BJ OERN, MELLI, TOBI, LARGE, B.Sc. HAUB, CHRISTIAN R., BISWA, ANTJE, ANDY, ZIMT, MAX, JAAN, JOJO, FABI, MO,...

Nicht zu vergessen die Jünger des Dönerstags: STEFAN, J. P., BENNY, DANIEL

Außerdem danke ich den Akustik-Laboranten: JOSH HOMME, DAVE GROHL, JACK BLACK & WHITE, MATT BELLAMY, CONRAD KEELY & CO sowie unzählbaren weiteren inklusive natürlich der „DOUCHEBAGS OF SWING“.

Besonderer Dank gebührt auch meinen Eltern und Geschwistern für den einen oder anderen A...nsporn.

...und ich danke meiner Lektorin.

Für Alles.

Einige weitere Menschen, die mich während meines gesamten Studiums begleitet haben und deren Ansichten bisweilen sicherlich kontrovers diskutiert werden können:

“Ein Chemiker, der kein Physiker ist, ist überhaupt gar nichts.”

Robert Wilhelm Bunsen

“Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.”

Justus von Liebig

“Our minds evolved to carry out rather specific tasks like choosing a mate, killing bears with a sharp stick, and getting dinner without *becoming* it.”

Terry Pratchett

“Meine Logik wünscht sich, dass alles eine Ursache hat. Aber wie die aussieht, ob bärtig, männlich oder einfach nur wie eine kleine Qualle - ich weiß es nicht.”

Dieter Nuhr

“Damn! I can only think of things I can think of.”

Randy Hickey

“Dichter ohne Hände schreiben selten dicke Bände”

Max Goldt

Des Weiteren gilt:

元気があれば、なんでもできる！

(Japanische Weisheit)

q.e.d.